

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP2005/022240

International filing date: 28 November 2005 (28.11.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-347518  
Filing date: 30 November 2004 (30.11.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 03 January 2006 (03.01.2006)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 1 1 月 3 0 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 3 4 7 5 1 8

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

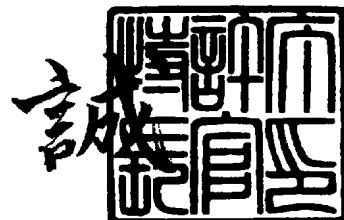
J P 2 0 0 4 - 3 4 7 5 1 8

出 願 人  
Applicant(s): 株式会社半導体エネルギー研究所

2 0 0 5 年 1 2 月 1 4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

中 嶋



【書類名】	特許願
【整理番号】	P008353
【提出日】	平成16年11月30日
【あて先】	特許庁長官 殿
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県厚木市長谷3 9 8番地 株式会社半導体エネルギー研究所内
【氏名】	中島 晴恵
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県厚木市長谷3 9 8番地 株式会社半導体エネルギー研究所内
【氏名】	山縣 祥子
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県厚木市長谷3 9 8番地 株式会社半導体エネルギー研究所内
【氏名】	熊木 大介
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県厚木市長谷3 9 8番地 株式会社半導体エネルギー研究所内
【氏名】	瀬尾 哲史
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県厚木市長谷3 9 8番地 株式会社半導体エネルギー研究所内
【氏名】	池田 寿雄
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県厚木市長谷3 9 8番地 株式会社半導体エネルギー研究所内
【氏名】	坂田 淳一郎
【特許出願人】	
【識別番号】	000153878
【氏名又は名称】	株式会社半導体エネルギー研究所
【代表者】	山崎 舜平
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	002543
【納付金額】	16,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1

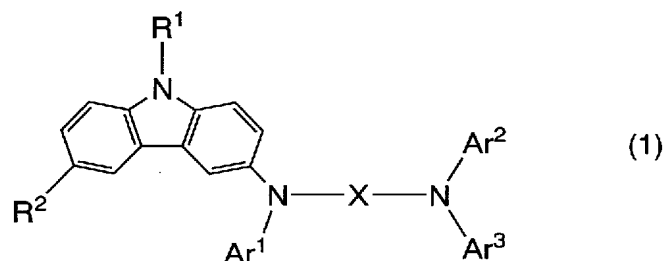
【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

一対の電極間に、発光物質を含む層を有し、

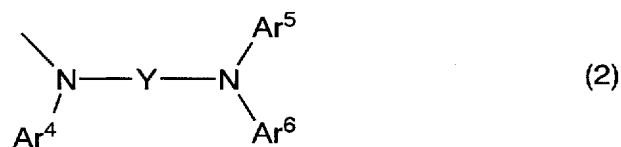
前記発光物質を含む層は、一般式（1）で示されるカルバゾール誘導体と、前記一般式（1）で示されるカルバゾール誘導体と電子の授受を行うことができる無機化合物とを含む層を有することを特徴とする発光素子。

【化 1】



（式中、 $R^1$ は、水素、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素数 6 ～ 25 のアリール基、炭素数 5 ～ 9 のヘテロアリール基、アリールアルキル基、炭素数 1 ～ 7 のアシル基のいずれかを表し、 $R^2$ は、水素、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、一般式（2）で示される置換基のいずれかを表し、 $Ar^1 \sim Ar^6$ はそれぞれ同一でも異なっても良く、炭素数 6 ～ 25 のアリール基、炭素数 5 ～ 9 のヘテロアリール基のいずれかを表し、XおよびYはそれぞれ同一でも異なっても良く、炭素数 6 ～ 25 の 2 価の芳香族炭化水素基、炭素数 5 ～ 10 の 2 価の複素環基のいずれかを表す。）

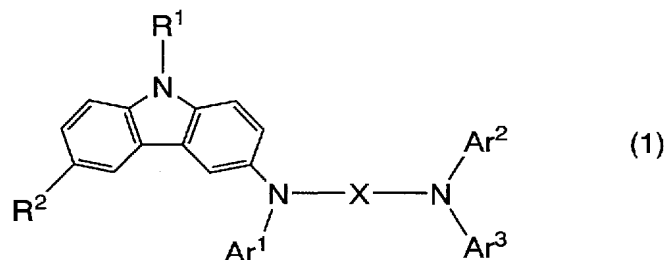
【化 2】



【請求項 2】

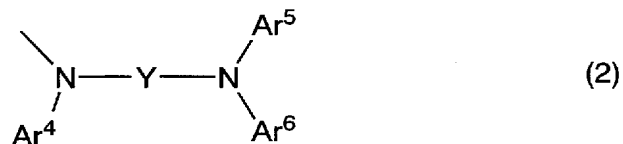
一対の電極間に、発光物質を含む層を有し、発光物質を含む層のうち、一方の電極に接する層は、一般式（1）で示されるカルバゾール誘導体と、前記一般式（1）で示されるカルバゾール誘導体と電子の授受を行うことができる無機化合物とを含むことを特徴とする発光素子。

【化 3】



（式中、 $R^1$ は、水素、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素数 6 ～ 25 のアリール基、炭素数 5 ～ 9 のヘテロアリール基、アリールアルキル基、炭素数 1 ～ 7 のアシル基のいずれかを表し、 $R^2$ は、水素、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、一般式（2）で示される置換基のいずれかを表し、 $Ar^1 \sim Ar^6$ はそれぞれ同一でも異なっても良く、炭素数 6 ～ 25 のアリール基、炭素数 5 ～ 9 のヘテロアリール基のいずれかを表し、XおよびYはそれぞれ同一でも異なっても良く、炭素数 6 ～ 25 の 2 価の芳香族炭化水素基、炭素数 5 ～ 10 の 2 価の複素環基のいずれかを表す。）

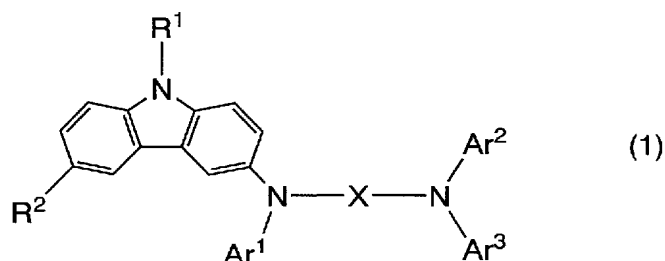
【化 4】



【請求項 3】

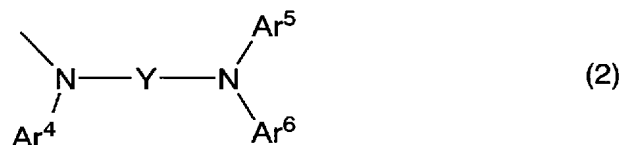
一対の電極間に、発光物質を含む層を有し、  
前記発光物質を含む層は、第 1 の層、第 2 の層、第 3 の層、第 4 の層を順次積層して形成されており、  
第 2 の層は、発光物質を含み、  
第 3 の層は、電子を発生させることができるドナー準位を有する材料を含み、  
第 1 の層および第 4 の層に、一般式（1）で示されるカルバゾール誘導体と、前記一般式（1）で示されるカルバゾール誘導体と電子の授受を行うことができる無機化合物とが含まれていることを特徴とする発光素子。

【化 5】



（式中、 $R^1$ は、水素、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素数 6 ～ 25 のアリール基、炭素数 5 ～ 9 のヘテロアリール基、アリールアルキル基、炭素数 1 ～ 7 のアシル基のいずれかを表し、 $R^2$ は、水素、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、一般式（2）で示される置換基のいずれかを表し、 $Ar^1 \sim Ar^6$ はそれぞれ同一でも異なっていても良く、炭素数 6 ～ 25 のアリール基、炭素数 5 ～ 9 のヘテロアリール基のいずれかを表し、X および Y はそれぞれ同一でも異なっていても良く、炭素数 6 ～ 25 の 2 価の芳香族炭化水素基、炭素数 5 ～ 10 の 2 価の複素環基のいずれかを表す。）

【化 6】



【請求項 4】

請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか一項において、前記無機化合物は、遷移金属の酸化物であることを特徴とする発光素子。

【請求項 5】

請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか一項において、前記無機化合物は、チタン酸化物、バナジウム酸化物、モリブデン酸化物、タングステン酸化物、レニウム酸化物、ルテニウム酸化物、クロム酸化物、ジルコニウム酸化物、ハフニウム酸化物、タンタル酸化物、銀酸化物のいずれか一種もしくは複数種であることを特徴とする発光素子。

【請求項 6】

請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか一項において、前記  $R^1$  は、メチル基、エチル基、t-ブチル基、フェニル基のいずれかであることを特徴とする発光素子。

【請求項 7】

請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか一項において、前記  $R^2$  は水素、または  $t$ -ブチル基であることを特徴とする発光素子。

【請求項 8】

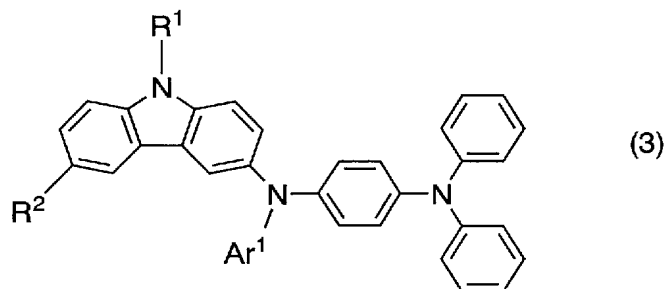
請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか一項において、前記  $R^2$  は一般式 (2) の構造を有しており、かつ、 $Ar^1$  と  $Ar^4$ 、 $Ar^2$  と  $Ar^5$ 、 $Ar^3$  と  $Ar^6$ 、 $X$  と  $Y$ 、がそれぞれ同一である構造を有していることを特徴とする発光素子。

【請求項 9】

一対の電極間に、発光物質を含む層を有し、

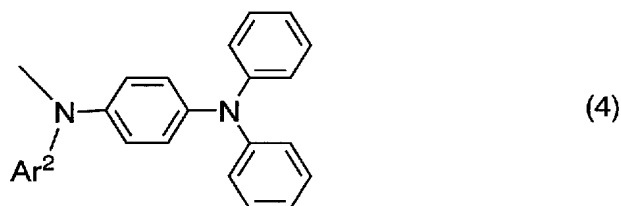
前記発光物質を含む層は、一般式 (3) で示されるカルバゾール誘導体と、前記一般式 (3) で示されるカルバゾール誘導体と電子の授受を行うことができる無機化合物とを含む層を有することを特徴とする発光素子。

【化 7】



(式中、 $R^1$  は、水素、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素数 6 ～ 25 のアリール基、炭素数 5 ～ 9 のヘテロアリール基、アリールアルキル基、炭素数 1 ～ 7 のアシル基のいずれかを表し、 $R^2$  は、水素、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、一般式 (4) で示される置換基のいずれかを表し、 $Ar^1 \sim Ar^2$  は同一でも異なっていても良く、炭素数 6 ～ 25 のアリール基、炭素数 5 ～ 9 のヘテロアリール基のいずれかを表す。)

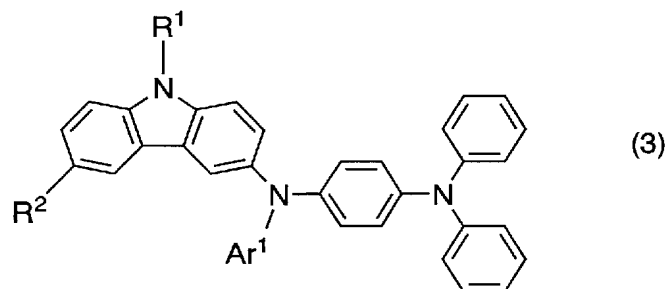
【化 8】



【請求項 10】

一対の電極間に、発光物質を含む層を有し、発光物質を含む層のうち、一方の電極に接する層は、一般式 (3) で示されるカルバゾール誘導体と、前記一般式 (3) で示されるカルバゾール誘導体と電子の授受を行うことができる無機化合物とを含むことを特徴とする発光素子。

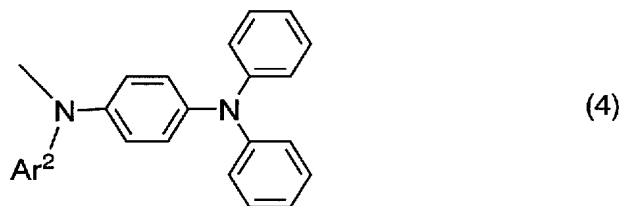
【化 9】



(式中、 $R^1$  は、水素、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素数 6 ～ 25 のアリール基、炭素数 5 ～ 9 のヘテロアリール基、アリールアルキル基、炭素数 1 ～ 7 のアシル基のいずれか

を表し、 $R^2$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、一般式(4)で示される置換基のいずれかを表し、 $Ar^1 \sim Ar^2$ は同一でも異なっても良く、炭素数6～25のアリール基、炭素数5～9のヘテロアリール基のいずれかを表す。)

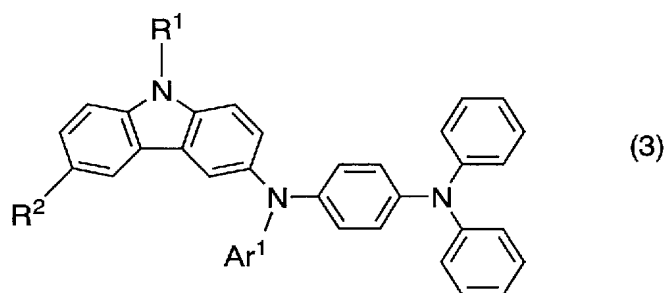
【化10】



【請求項11】

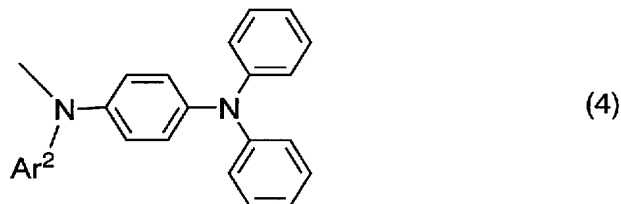
一対の電極間に、発光物質を含む層を有し、  
前記発光物質を含む層は、第1の層、第2の層、第3の層、第4の層を順次積層して形成されており、  
第2の層は、発光物質を含み、  
第3の層は、電子を発生させることができるドナー準位を有する材料を含み、  
第1の層および第4の層に、一般式(3)で示されるカルバゾール誘導体と、前記一般式(3)で示されるカルバゾール誘導体と電子の授受を行うことができる無機化合物とが含まれていることを特徴とする発光素子。

【化11】



(式中、 $R^1$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～25のアリール基、炭素数5～9のヘテロアリール基、アリールアルキル基、炭素数1～7のアシル基のいずれかを表し、 $R^2$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、一般式(4)で示される置換基のいずれかを表し、 $Ar^1 \sim Ar^2$ は同一でも異なっても良く、炭素数6～25のアリール基、炭素数5～9のヘテロアリール基のいずれかを表す。)

【化12】



【請求項12】

請求項9乃至請求項11のいずれか一項において、前記無機化合物は、遷移金属の酸化物であることを特徴とする発光素子。

【請求項13】

請求項9乃至請求項11のいずれか一項において、前記無機化合物は、チタン酸化物、バナジウム酸化物、モリブデン酸化物、タングステン酸化物、レニウム酸化物、ルテニウム酸化物、クロム酸化物、ジルコニウム酸化物、ハフニウム酸化物、タンタル酸化物、銀酸化物のいずれか一種もしくは複数種であることを特徴とする発光素子。

【請求項 1 4】

請求項 9 乃至請求項 1 3 のいずれか一項において、前記  $R^1$  は、メチル基、エチル基、*t*-ブチル基、フェニル基のいずれかであることを特徴とする発光素子。

【請求項 1 5】

請求項 9 乃至請求項 1 4 のいずれか一項において、前記  $R^2$  は水素、または *t*-ブチル基であることを特徴とする発光素子。

【請求項 1 6】

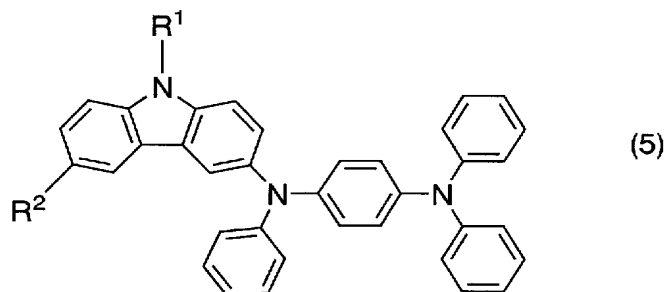
請求項 9 乃至請求項 1 4 のいずれか一項において、前記  $R^2$  が一般式 (4) の構造を有しており、かつ、 $Ar^1$  と  $Ar^2$  は同一の構造を有していることを特徴とする発光素子。

【請求項 1 7】

一対の電極間に、発光物質を含む層を有し、

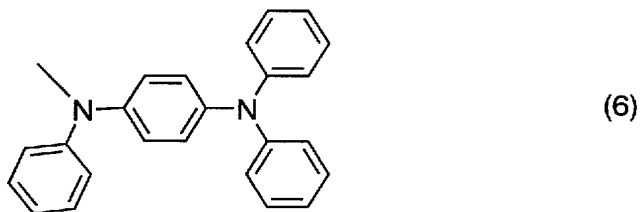
前記発光物質を含む層は、一般式 (5) で示されるカルバゾール誘導体と、前記一般式 (5) で示されるカルバゾール誘導体と電子の授受を行うことができる無機化合物とを含む層を有することを特徴とする発光素子。

【化 1 3】



(式中、 $R^1$  は、水素、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素数 6 ～ 25 のアリール基、炭素数 5 ～ 9 のヘテロアリール基、アリールアルキル基、炭素数 1 ～ 7 のアシル基のいずれかを表し、 $R^2$  は、水素、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、構造式 (6) で示される置換基のいずれかを表す。)

【化 1 4】

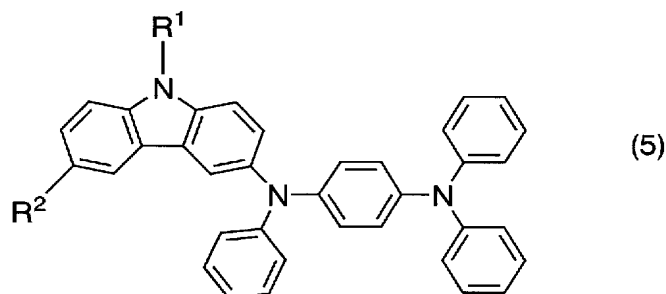


【請求項 1 8】

一対の電極間に、発光物質を含む層を有し、発光物質を含む層のうち、一方の電極に接する層は、一般式 (5) で示されるカルバゾール誘導体と、前記一般式 (5) で示されるカルバゾール誘導体と電子の授受を行うことができる無機化合物とを含むことを特徴とする発光素子。

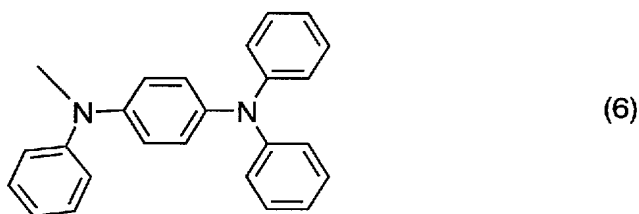


【化１５】



（式中、 $R^1$ は、水素、炭素数１～６のアルキル基、炭素数６～２５のアリール基、炭素数５～９のヘテロアリール基、アリールアルキル基、炭素数１～７のアシル基のいずれかを表し、 $R^2$ は、水素、炭素数１～６のアルキル基、構造式（６）で示される置換基のいずれかを表す。）

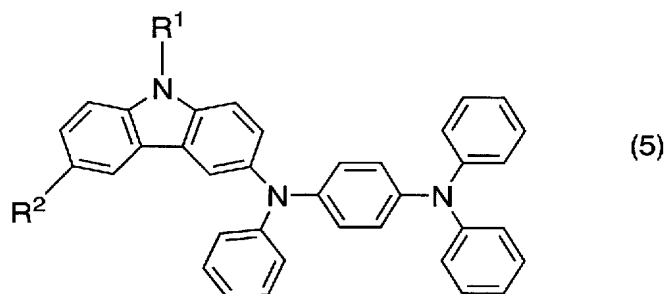
【化１６】



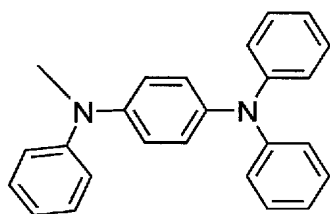
【請求項１９】

一対の電極間に、発光物質を含む層を有し、  
前記発光物質を含む層は、第１の層、第２の層、第３の層、第４の層を順次積層して形成されており、  
第２の層は、発光物質を含み、  
第３の層は、電子を発生させることができるドナー準位を有する材料を含み、  
第１の層および第４の層に、一般式（５）で示されるカルバゾール誘導体と、前記一般式（５）で示されるカルバゾール誘導体と電子の授受を行うことができる無機化合物とが含まれていることを特徴とする発光素子。

【化１７】



（式中、 $R^1$ は、水素、炭素数１～６のアルキル基、炭素数６～２５のアリール基、炭素数５～９のヘテロアリール基、アリールアルキル基、炭素数１～７のアシル基のいずれかを表し、 $R^2$ は、水素、炭素数１～６のアルキル基、構造式（６）で示される置換基のいずれかを表す。）



(6)

【請求項 2 0】

請求項 1 7 乃至請求項 1 9 のいずれか一項において、前記無機化合物は、遷移金属の酸化物であることを特徴とする発光素子。

【請求項 2 1】

請求項 1 7 乃至請求項 1 9 のいずれか一項において、前記無機化合物は、チタン酸化物、バナジウム酸化物、モリブデン酸化物、タンゲステン酸化物、レニウム酸化物、ルテニウム酸化物、クロム酸化物、ジルコニウム酸化物、ハフニウム酸化物、タンタル酸化物、銀酸化物のいずれか一種もしくは複数種であることを特徴とする発光素子。

【請求項 2 2】

請求項 1 7 乃至請求項 2 1 のいずれか一項において、前記  $R^1$  は、メチル基、エチル基、 $t$ -ブチル基、フェニル基のいずれかであることを特徴とする発光素子。

【請求項 2 3】

請求項 1 7 乃至請求項 2 2 のいずれか一項において、前記  $R^2$  は水素、または  $t$ -ブチル基であることを特徴とする発光素子。

【請求項 2 4】

請求項 1 7 乃至請求項 2 2 のいずれか一項において、前記  $R^2$  が構造式 (6) の構造を有していることを特徴とする発光素子。

【請求項 2 5】

請求項 1 乃至請求項 2 4 のいずれか一項に記載の発光素子を有する発光装置。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 発光素子および発光装置

【技術分野】

【0001】

一対の電極と、電界を加えることで発光が得られる発光物質を含む層と、を有する発光素子に関する。また、このような発光素子を有する発光装置に関する。

【背景技術】

【0002】

発光材料を用いた発光素子は、薄型軽量、高速応答性、直流低電圧駆動などの特徴を有しており、次世代のフラットパネルディスプレイへの応用が期待されている。また、発光素子をマトリクス状に配置した発光装置は、従来の液晶表示装置と比較して、視野角が広く視認性が優れる点に優位性があると言われている。

【0003】

発光素子の基本的な構成は、一対の電極間に発光性の有機化合物を含む層（発光層）を挟んだものである。この素子に電圧を印加することにより、一対の電極から電子およびホールがそれぞれ発光層に輸送され、電流が流れる。そして、それらキャリア（電子およびホール）が再結合することにより、発光性の有機化合物が励起状態を形成し、その励起状態が基底状態に戻る際に発光する。

【0004】

なお、有機化合物が形成する励起状態の種類としては、一重項励起状態と三重項励起状態が可能であり、一重項励起状態からの発光が蛍光、三重項励起状態からの発光が燐光と呼ばれている。

【0005】

このような発光素子は通常、サブミクロン程度の薄膜で形成されるため、薄型軽量に作製できることが大きな利点である。また、キャリアが注入されてから発光に至るまでの時間はマイクロ秒程度あるいはそれ以下であるため、非常に応答速度が速いことも特長の一つである。また、数ボルト～数十ボルト程度の直流電圧で十分な発光が得られるため、消費電力も比較的少ない。これらの利点から、発光素子は次世代のフラットパネルディスプレイ素子として注目されている。

【0006】

また、発光素子は膜状に形成されるため、大面積の素子を形成することにより、面状の発光を容易に得ることができる。このことは、白熱電球やLEDに代表される点光源、あるいは蛍光灯に代表される線光源では得難い特色であるため、照明等に応用できる面光源としての利用価値も高い。

【0007】

しかしながら、これら発光素子は耐久性や耐熱性に問題があり、発光素子の発展の大きな妨げとなっている。発光素子は通常、下記非特許文献1に代表されるように、有機化合物を用いた有機薄膜を積層して形成されているため、有機化合物の低い耐久性や有機薄膜の脆弱さが上述の問題の要因であると考えられる。

【0008】

一方では、有機薄膜ではなく、有機化合物と無機化合物を混合した層を用い、発光素子を形成するという試みもなされている。例えば、下記特許文献1では、金属酸化物中に蛍光性有機分子を分散させた発光層を用いた発光素子が開示されている。また、下記特許文献2では、シリカマトリクス中に有機化合物（ホール輸送性化合物、電子輸送性化合物、発光性化合物）を共有結合を介して分散した層を積層して形成した発光素子も開示されている。これらの文献においては、素子の耐久性や耐熱性が向上すると報告されている。

【非特許文献1】 C. W. タン (C. W. Tang)、外1名、アプライド フィジクス レターズ、Vol. 51, No. 12, 913-915 (1987)

【特許文献1】 特開平2-288092号公報

【特許文献2】 特開2000-306669号公報

#### 【0009】

上記特許文献1や特許文献2で開示されているような発光素子は、絶縁性である金属酸化物中に有機化合物が単に分散されているだけであるため、従来の発光素子に比べて電流が流れにくくなってしまう（すなわち、ある電流を流すのに必要な電圧が高くなってしまう）という問題がある。

#### 【0010】

これらの発光素子は、流す電流密度に比例して発光輝度が高くなるため、電流が流れにくいということはすなわち、ある輝度を得るための電圧（すなわち駆動電圧）も高くなってしまうという問題に繋がる。したがって、金属酸化物中に有機化合物が単に分散されているだけでは、耐久性や耐熱性が得られたとしても、駆動電圧の上昇や、それに伴う消費電力の上昇を招いてしまう。

#### 【0011】

また、ゴミ等に起因する発光素子の短絡を抑制するためには、発光素子の膜厚を厚くすることが効果的であるが、特許文献1や特許文献2で示されているような構成で膜厚を厚くすると、駆動電圧の上昇はさらに顕在化してしまう。つまり、従来の構成では、膜厚を厚くすることは実用的には困難である。

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0012】

上記問題を鑑み、本発明は、有機化合物と無機化合物とを含み、駆動電圧の低い発光素子を提供することを目的とする。また、発光物質を含む層を厚膜化しても駆動電圧の上昇を抑制することができる発光素子を提供することを目的とする。また、このような発光素子を有する発光装置を提供することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0013】

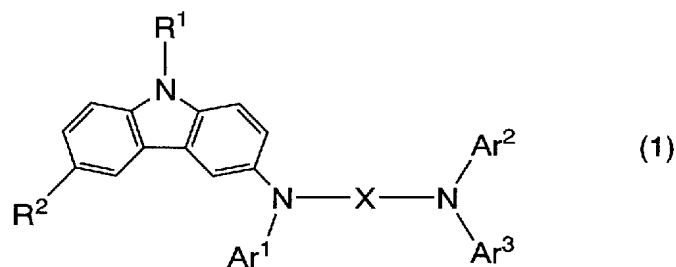
本発明者は、鋭意検討を重ねた結果、有機化合物と、その有機化合物に対して電子を授受できる無機化合物とを含む層を適用することにより、課題を解決できることを見出した。

#### 【0014】

すなわち、本発明の発光素子は、一対の電極間に、発光物質を含む層を有し、発光物質を含む層は、一般式（1）で示されるカルバゾール誘導体と、一般式（1）で示されるカルバゾール誘導体と電子の授受を行うことができる無機化合物とを含む層を有することを特徴とする。

#### 【0015】

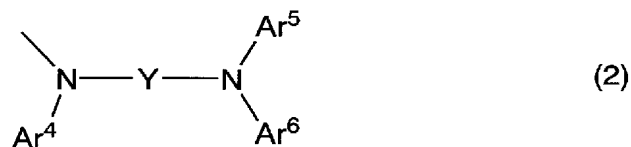
#### 【化1】



（式中、 $R^1$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～25のアリール基、炭素数5～9のヘテロアリール基、アリールアルキル基、炭素数1～7のアシル基のいずれかを表し、 $R^2$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、一般式（2）で示される置換基のいずれかを表し、 $Ar^1 \sim Ar^6$ はそれぞれ同一でも異なっていても良く、炭素数6～25のアリール基、炭素数5～9のヘテロアリール基のいずれかを表し、 $X$ および $Y$ はそれぞれ同一でも異なっていても良く、炭素数6～25の2価の芳香族炭化水素基、炭素数5～10の2価の複素環基のいずれかを表す。）

【 0 0 1 6 】

【化 2】



【 0 0 1 7 】

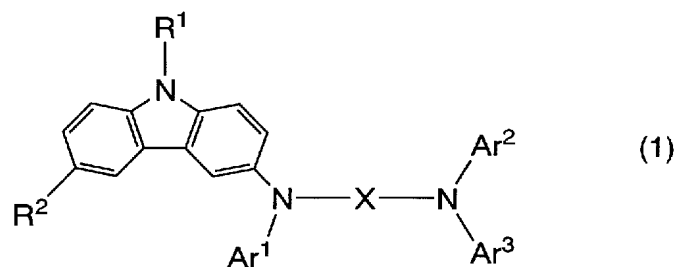
上記構成において、無機化合物は、一般式（１）で示されるカルバゾール誘導体を電子の授受を行うことができる物質であることが望ましい。具体的には、遷移金属の酸化物であることが望ましく、特に、チタン酸化物、バナジウム酸化物、モリブデン酸化物、タングステン酸化物、レニウム酸化物、ルテニウム酸化物、クロム酸化物、ジルコニウム酸化物、ハフニウム酸化物、タンタル酸化物、銀酸化物のいずれか一種もしくは複数種であることが好ましい。

【 0 0 1 8 】

また、本発明の発光素子は、一対の電極間に、発光物質を含む層を有し、発光物質を含む層のうち、一方の電極に接する層は、一般式（１）で示されるカルバゾール誘導体と、一般式（１）で示されるカルバゾール誘導体と電子の授受を行うことができる無機化合物とを含むことを特徴とする。

【 0 0 1 9 】

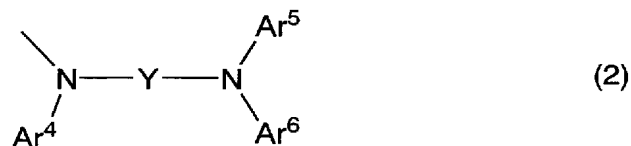
【化 3】



（式中、 $\text{R}^1$ は、水素、炭素数１～６のアルキル基、炭素数６～２５のアリール基、炭素数５～９のヘテロアリール基、アリールアルキル基、炭素数１～７のアシル基のいずれかを表し、 $\text{R}^2$ は、水素、炭素数１～６のアルキル基、一般式（２）で示される置換基のいずれかを表し、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^6$ はそれぞれ同一でも異なっても良く、炭素数６～２５のアリール基、炭素数５～９のヘテロアリール基のいずれかを表し、 $\text{X}$ および $\text{Y}$ はそれぞれ同一でも異なっても良く、炭素数６～２５の２価の芳香族炭化水素基、炭素数５～１０の２価の複素環基のいずれかを表す。）

【 0 0 2 0 】

【化 4】



【 0 0 2 1 】

上記構成において、無機化合物は、一般式（１）で示されるカルバゾール誘導体を電子の授受を行うことができる物質であることが望ましい。具体的には、遷移金属の酸化物であることが望ましく、特に、チタン酸化物、バナジウム酸化物、モリブデン酸化物、タングステン酸化物、レニウム酸化物、ルテニウム酸化物、クロム酸化物、ジルコニウム酸化物、ハフニウム酸化物、タンタル酸化物、銀酸化物のいずれか一種もしくは複数種であることが好ましい。

【0022】

また、上記一般式（1）において、 $R^1$ は、メチル基、エチル基、*t*-ブチル基、フェニル基のいずれかであることが好ましい。

【0023】

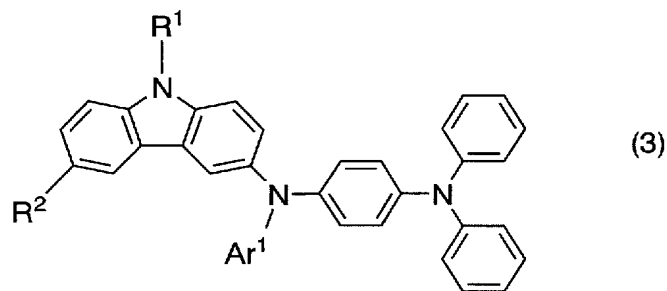
また、上記一般式（1）において、 $R^2$ は水素、または*t*-ブチル基であることが好ましい。または、 $R^2$ は一般式（2）の構造を有しており、かつ、 $Ar^1$ と $Ar^4$ 、 $Ar^2$ と $Ar^5$ 、 $Ar^3$ と $Ar^6$ 、 $X$ と $Y$ 、がそれぞれ同一である構造を有していることが好ましい。

【0024】

また、一般式（1）で示されるカルバゾール誘導体のうち、下記一般式（3）で示されるカルバゾール誘導体を用いることが好ましい。

【0025】

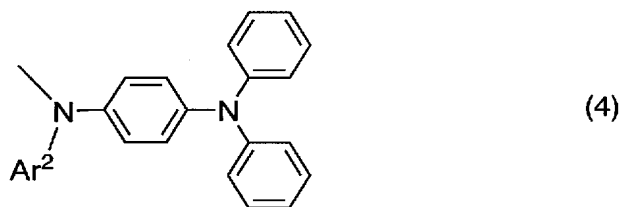
【化5】



（式中、 $R^1$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～25のアリール基、炭素数5～9のヘテロアリール基、アリールアルキル基、炭素数1～7のアシル基のいずれかを表し、 $R^2$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、一般式（4）で示される置換基のいずれかを表し、 $Ar^1 \sim Ar^2$ は同一でも異なっていても良く、炭素数6～25のアリール基、炭素数5～9のヘテロアリール基のいずれかを表す。）

【0026】

【化6】



【0027】

上記一般式（3）において、 $R^1$ は、メチル基、エチル基、*t*-ブチル基、フェニル基のいずれかであることが好ましい。

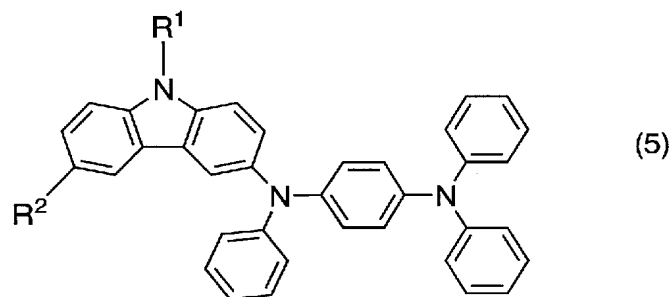
【0028】

また、上記一般式（3）において、 $R^2$ は、水素、または*t*-ブチル基であることが好ましい。または、 $R^2$ が一般式（4）の構造を有しており、かつ、 $Ar^1$ と $Ar^2$ は同一の構造を有していることが好ましい。

【0029】

さらに好ましくは、一般式（5）で示されるカルバゾール誘導体を用いることが好ましい。

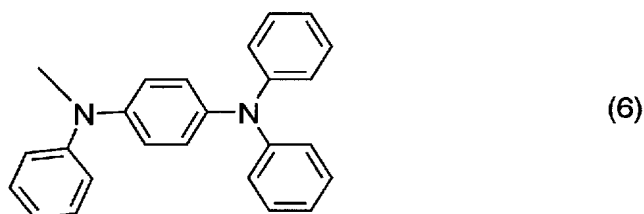
【0030】



(式中、 $R^1$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～25のアリール基、炭素数5～9のヘテロアリール基、アリールアルキル基、炭素数1～7のアシル基のいずれかを表し、 $R^2$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、構造式(6)で示される置換基のいずれかを表す。)

【0031】

【化 8】



【0032】

上記一般式(5)において、 $R^1$ は、メチル基、エチル基、t-ブチル基、フェニル基のいずれか一であることが好ましい。

【0033】

また、上記一般式(5)において、 $R^2$ は、水素、またはt-ブチル基であることが好ましい、または、 $R^2$ が構造式(6)の構造を有していることが好ましい。

【0034】

また、本発明は、上述した発光素子を有する発光装置も範疇に含めるものである。

【発明の効果】

【0035】

本発明の発光素子は、一般式(1)で示されるカルバゾール誘導体と、一般式(1)で示されるカルバゾール誘導体に対して電子受容性を示す無機化合物とを含む層を有しているため、カルバゾール誘導体と無機化合物との間で電子の授受が行われ、キャリアが発生する。キャリアが内在的に発生していることにより、駆動電圧を低減することができる。

【0036】

また、キャリアが内在的に発生していることにより、導電性が高く、そのため、発光物質を含む層を厚膜化した場合に、駆動電圧の上昇を抑制することができる。よって、駆動電圧を上昇させることなく、短絡の防止、光学設計による色純度の向上を実現することができる。

【0037】

また、本発明の発光素子は、発光物質を含む層に有機化合物だけでなく無機化合物も含んでいるため、耐熱性、耐久性に優れている。

【0038】

また、本発明の発光素子を用いることにより、低消費電力で、欠陥が少ない発光装置を提供することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0039】

以下、本発明の実施の態様について図面を用いて詳細に説明する。但し、本発明は以下の説明に限定されず、本発明の趣旨及びその範囲から逸脱することなくその形態及び詳細を様々に変更し得ることは当業者であれば容易に理解される。従って、本発明は以下に示す実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。

【0040】

なお、本発明において発光素子の一对の電極のうち、陽極として機能する電極とは当該電極の方が高くなるように電圧をかけた際、発光が得られる方の電極を言い、陰極として機能する電極とは当該電極の方が低くなるように電圧をかけた際、発光が得られる方の電極を言う。

【0041】

(実施の形態1)

本実施の形態では、本発明の発光素子について図1を用いて説明する。

【0042】

図1に示す発光素子は、第1の電極101と第2の電極102の間に、発光物質を含む層103が挟持されている構成となっている。発光物質を含む層103には、一般式(1)で示されるカルバゾール誘導体と、一般式(1)で示されるカルバゾール誘導体と電子の授受を行うことができる無機化合物とを含む第1の層111が含まれている。

【0043】

特に、一般式(1)で示されるカルバゾール誘導体はホール注入性、ホール輸送性に優れているため、一般式(1)で示されるカルバゾール誘導体と、一般式(1)で示されるカルバゾール誘導体と電子の授受を行うことができる無機化合物とを含む層は、ホールを輸送する機能を有する層として設けることが望ましい。つまり、一般式(1)で示されるカルバゾール誘導体と、一般式(1)で示されるカルバゾール誘導体に対し電子受容性を示す無機化合物とを含む第1の層111を、発光層よりも陽極側に設けることが好ましい。本実施の形態では、陽極として機能する第1の電極101に接するように第1の層111を設けた場合について説明する。

【0044】

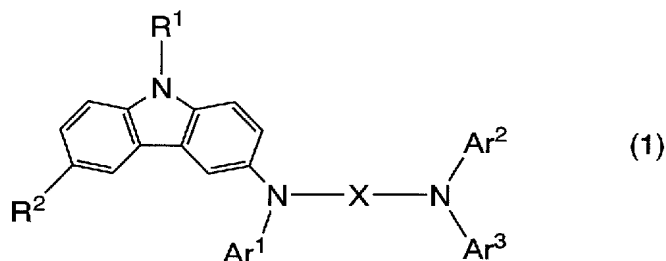
第1の層111は、一般式(1)で示されるカルバゾール誘導体と、一般式(1)で示されるカルバゾール誘導体に対して電子受容性を示す無機化合物とを含む層である。一般式(1)で示されるカルバゾール誘導体は、ホール注入性、ホール輸送性に優れているため、第1の層111は、第1の電極101または第2の電極102に接して設けることが好ましい。

【0045】

第1の層111に含まれるカルバゾール誘導体は、一般式(1)で示される構造を有するものである。

【0046】

【化9】



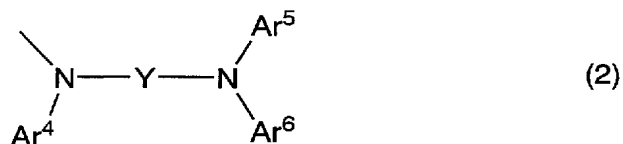
(式中、 $R^1$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～25のアリール基、炭素数5～9のヘテロアリール基、アリールアルキル基、炭素数1～7のアシル基のいずれかを表し、 $R^2$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、一般式(2)で示される置換基のいずれかを表し、 $Ar^1 \sim Ar^6$ はそれぞれ同一でも異なっても良く、炭素数6～25のアリール基、炭素数5～9のヘテロアリール基のいずれかを表し、XおよびYはそれぞれ



同一でも異なっても良く、炭素数 6 ～ 25 の 2 価の芳香族炭化水素基、炭素数 5 ～ 10 の 2 価の複素環基のいずれかを表す。)

【 0 0 4 7 】

【 化 1 0 】



【 0 0 4 8 】

炭素数 1 ～ 6 のアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ヘキシル基等が挙げられる。また、i-プロピル基、t-ブチル基等の分岐を有するアルキル基でもよい。

【 0 0 4 9 】

炭素数 6 ～ 25 のアリール基としては、具体的には、フェニル基、4-ビフェニリル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-アントリル基、9-フェンナントリル基、1-ピレニル基、9, 9'-ジメチル-2-フルオレニル基、スピロ-9, 9'-ビフルオレン-2-イル基等が挙げられる。また、m-トリル基、p-トリル基、2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基等の置換基を有するアリール基でもよい。

【 0 0 5 0 】

炭素数 5 ～ 9 のヘテロアリール基としては、具体的には、2-ピリジル基、8-キノリル基、3-キノリル基等が挙げられる。

【 0 0 5 1 】

アリールアルキル基としては、具体的には、ベンジル基等が挙げられる。

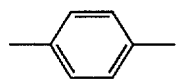
【 0 0 5 2 】

炭素数 1 ～ 7 のアシル基としては、具体的には、アセチル基、ベンゾイル基、プロピオニル基等が挙げられる。

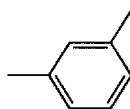
【 0 0 5 3 】

また、炭素数 6 ～ 25 の 2 価の芳香族炭化水素基としては、具体的には、下記構造式 (7) ～ (18) で表される 2 価の芳香族炭化水素基が挙げられる。

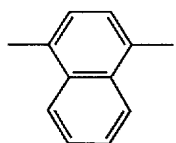
【 0 0 5 4 】



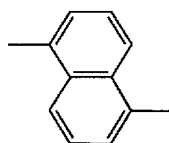
(7)



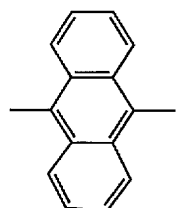
(13)



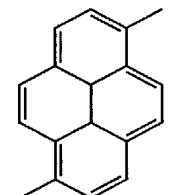
(8)



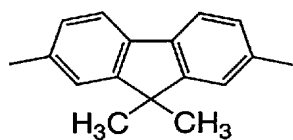
(14)



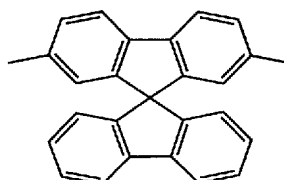
(9)



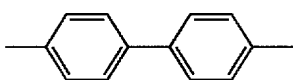
(15)



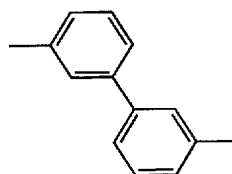
(10)



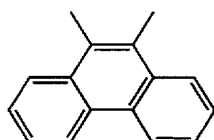
(16)



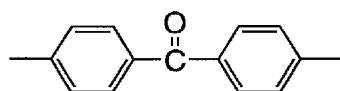
(11)



(17)



(12)



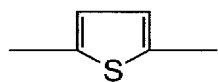
(18)

【 0 0 5 5 】

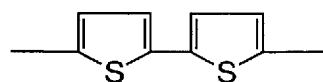
また、炭素数 5 ～ 1 0 の 2 価の複素環基としては、具体的には、下記構造式 ( 1 9 ) ～ ( 2 4 ) で表される 2 価の複素環基が挙げられる。

【 0 0 5 6 】

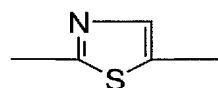
【化 1 2】



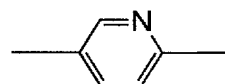
(19)



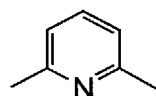
(22)



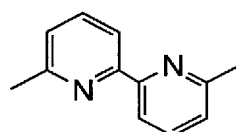
(20)



(23)



(21)



(24)

【0057】

上記一般式(1)において、 $R^1$ は、メチル基、エチル基、*t*-ブチル基、フェニル基のいずれかであることが好ましい。

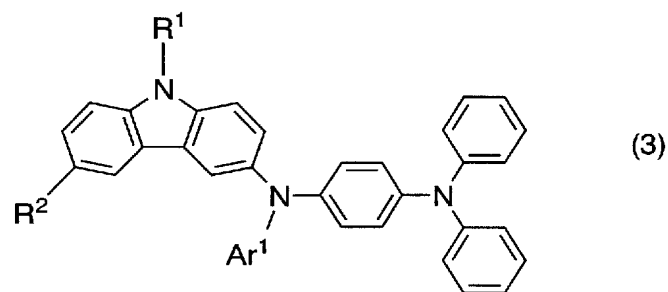
【0058】

また、上記一般式(1)において、 $R^2$ は水素、または*t*-ブチル基であることが好ましい。または、 $R^2$ は一般式(2)の構造を有しており、かつ、 $Ar^1$ と $Ar^4$ 、 $Ar^2$ と $Ar^5$ 、 $Ar^3$ と $Ar^6$ 、XとY、がそれぞれ同一である構造を有していることが好ましい。 $Ar^1$ と $Ar^4$ が同一、 $Ar^2$ と $Ar^5$ が同一、 $Ar^3$ と $Ar^6$ が同一、XとYが同一である構造を有している場合、カルバゾール骨格に同じ置換基を結合させればよいため、合成が容易となる。

【0059】

また、上記一般式(1)に示される構造を有するカルバゾール誘導体のうち、下記一般式(3)に示される構造を有するカルバゾール誘導体は合成が容易であり、好ましい。

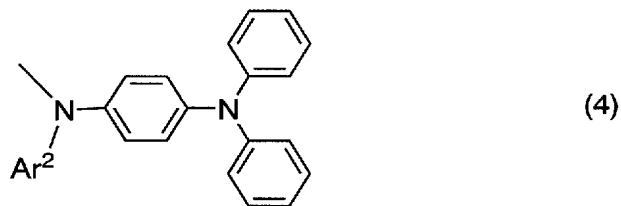
【化 1 3】



(3)

(式中、 $R^1$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～25のアリール基、炭素数5～9のヘテロアリール基、アリールアルキル基、炭素数1～7のアシル基のいずれかを表し、 $R^2$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、一般式(4)で示される置換基のいずれかを表し、 $Ar^1 \sim Ar^2$ は同一でも異なっても良く、炭素数6～25のアリール基、炭素数5～9のヘテロアリール基のいずれかを表す。)

【化 1 4】



【0 0 6 0】

上記一般式（3）において、 $R^1$ は、メチル基、エチル基、*t*-ブチル基、フェニル基のいずれか一であることが好ましい。

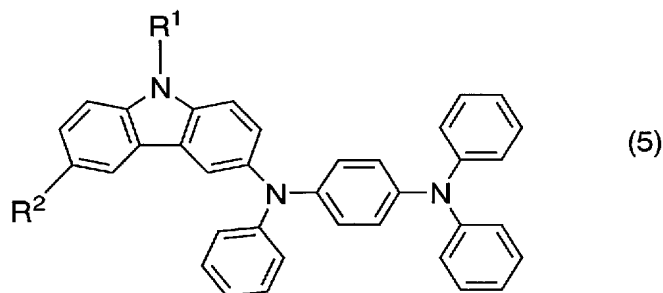
【0 0 6 1】

また、上記一般式（3）において、 $R^2$ は、水素、または*t*-ブチル基であることが好ましい。または、 $R^2$ が一般式（4）の構造を有しており、かつ、 $Ar^1$ と $Ar^2$ は同一の構造を有していることが好ましい。

【0 0 6 2】

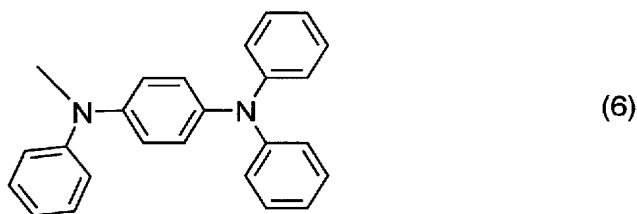
特に、下記一般式（5）に示される構造を有するカルバゾール誘導体であることがさらに好ましい。

【化 1 5】



（式中、 $R^1$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～25のアリール基、炭素数5～9のヘテロアリール基、アリールアルキル基、炭素数1～7のアシル基のいずれかを表し、 $R^2$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、構造式（6）で示される置換基のいずれかを表す。）

【化 1 6】



【0 0 6 3】

上記一般式（5）において、 $R^1$ は、メチル基、エチル基、*t*-ブチル基、フェニル基のいずれか一であることが好ましい。

【0 0 6 4】

また、上記一般式（5）において、 $R^2$ は、水素、または*t*-ブチル基であることが好ましい、または、 $R^2$ が構造式（6）の構造を有していることが好ましい。

【0 0 6 5】

第1の層111に含まれる無機化合物としては、遷移金属を用いることが好ましい。具体的には、チタン酸化物、バナジウム酸化物、モリブデン酸化物、タンゲステン酸化物、レニウム酸化物、ルテニウム酸化物、クロム酸化物、ジルコニウム酸化物、ハフニウム酸

化物、タンタル酸化物、銀酸化物等が挙げられる。これらの遷移金属酸化物は、一般式（１）で示されるカルバゾール誘導体に対して電子受容性を示す物質であり、一般式（１）で示されるカルバゾール誘導体から電子を受容し、ホールを発生させる。一般式（１）で示されるカルバゾール誘導体は、ホール輸送性に優れているため、発生したホールを効率よく輸送することができる。その結果、発光素子の駆動電圧を低減することができる。

#### 【００６６】

また、第１の層１１１は、キャリアが内在的に発生しているため、導電性が高く、そのため、第１の層１１１を厚膜化した場合にも、駆動電圧の上昇を抑制することができる。よって、駆動電圧を上昇させることなく、発光素子の短絡の防止、光学設計による色純度の向上を実現することができる。

#### 【００６７】

また、本発明の発光素子は、有機化合物だけでなく無機化合物も含んでいるため、耐久性や耐熱性に優れている。

#### 【００６８】

第２の層１１２は、発光機能を担う層である。第２の層１１２は、単層で構成されていてもよいし、複数の層から構成されていてもよい。例えば、発光層以外に、電子注入層、電子輸送層、ホールブロッキング層、ホール輸送層、ホール注入層等の機能性の各層を自由に組み合わせて設けてもよい。また、第２の層１１２には、公知の材料を用いることができ、低分子系材料および高分子系材料のいずれを用いることもできる。なお、第２の層１１２を形成する材料には、有機化合物材料のみから成るものだけでなく、無機化合物を一部に含む構成も含めるものとする。

#### 【００６９】

なお、本実施の形態では、第１の層１１１がホール注入層としての機能を担うため、第２の層１１２にホール注入層を設けなくてもよい。

#### 【００７０】

ホール注入層を形成するホール注入性材料としては、公知の材料を用いることができる。具体的には、酸化バナジウムや酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化アルミニウムなどの金属酸化物などが良い。あるいは、有機化合物であればポルフィリン系の化合物が有効であり、フタロシアニン（略称：H<sub>2</sub>-Pc）、銅フタロシアニン（略称：Cu-Pc）等を用いることができる。また、導電性高分子化合物に化学ドーピングを施した材料もあり、ポリスチレンスルホン酸（略称：PSS）をドーブしたポリエチレンジオキシチオフェン（略称：PEDOT）や、ポリアニリン（略称：PAni）などを用いることができる。

#### 【００７１】

ホール輸送層を形成するホール輸送性材料としては、公知の材料を用いることができる。好ましい材料としては、芳香族アミン系（すなわち、ベンゼン環一窒素の結合を有するもの）の化合物である。広く用いられている材料として、４，４'-ビス【N-（３-メチルフェニル）-N-フェニル-アミノ】-ビフェニル（略称：TPD）、その誘導体である４，４'-ビス【N-（１-ナフチル）-N-フェニル-アミノ】-ビフェニル（略称：NPB）、４，４'，４''-トリス（N，N-ジフェニル-アミノ）-トリフェニルアミン（略称：TDATA）、４，４'，４''-トリス【N-（３-メチルフェニル）-N-フェニル-アミノ】-トリフェニルアミン（略称：MTDATA）などのスターバースト型芳香族アミン化合物が挙げられる。

#### 【００７２】

発光層は発光性の物質を含んでおり、ここで、発光性の物質とは、光効率が良好で、所望の発光波長の発光をし得る物質である。発光層について特に限定はないが、発光性の物質が、発光性の物質が有するエネルギーギャップよりも大きいエネルギーギャップを有する物質からなる層中に、分散して含まれた層であることが好ましい。これによって、発光性の物質からの発光が、濃度に起因して消光してしまうことを防ぐことができる。なお、エネルギーギャップとはLUMO準位とHOMO準位との間のエネルギーギャップを言う

### 【0073】

発光層を形成する発光性の物質について特に限定はなく、発光効率が良好で、所望の発光波長の発光をし得る物質を用いればよい。例えば、赤色系の発光を得たいときには、4-ジシアノメチレン-2-イソプロピル-6-[2-(1, 1, 7, 7-テトラメチルジユロリジン-9-イル)エテニル]-4H-ピラン(略称: DCJT I)、4-ジシアノメチレン-2-メチル-6-[2-(1, 1, 7, 7-テトラメチルジユロリジン-9-イル)エテニル]-4H-ピラン(略称: DCJT)、4-ジシアノメチレン-2-tert-ブチル-6-[2-(1, 1, 7, 7-テトラメチルジユロリジン-9-イル)エテニル]-4H-ピラン(略称: DCJT B)やベリフランテン、2, 5-ジシアノ-1, 4-ビス[2-(10-メトキシ-1, 1, 7, 7-テトラメチルジユロリジン-9-イル)エテニル]ベンゼン等、600 nmから680 nmに発光スペクトルのピークを有する発光を呈する物質を用いることができる。また緑色系の発光を得たいときは、N, N'-ジメチルキナクリドン(略称: DMQd)、クマリン6やクマリン545 T、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(略称: Alq<sub>3</sub>)等、500 nmから550 nmに発光スペクトルのピークを有する発光を呈する物質を用いることができる。また、青色系の発光を得たいときは、9, 10-ビス(2-ナフチル)-tert-ブチルアントラセン(略称: t-BuDNA)、9, 9'-ビアントリル、9, 10-ジフェニルアントラセン(略称: DPA)、9, 10-ビス(2-ナフチル)アントラセン(略称: DNA)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)-4-フェニルフェノラト-ガリウム(略称: BGaq)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)-4-フェニルフェノラト-アルミニウム(略称: BA1q)等、420 nmから500 nmに発光スペクトルのピークを有する発光を呈する物質を用いることができる。以上のように、蛍光を発光する物質の他、ビス[2-(3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ピリジナト-N, C<sup>2'</sup>]イリジウム(III)ピコリナート(略称: Ir(CF<sub>3</sub>ppy)<sub>2</sub>(pic))、ビス[2-(4, 6-ジフルオロフェニル)ピリジナト-N, C<sup>2'</sup>]イリジウム(III)アセチルアセトナート(略称: Fir(acac))、ビス[2-(4, 6-ジフルオロフェニル)ピリジナト-N, C<sup>2'</sup>]イリジウム(III)ピコリナート(Fir(pic))、トリス(2-フェニルピリジナト-N, C<sup>2'</sup>)イリジウム(略称: Ir(ppy)<sub>3</sub>)等の燐光を発光する物質も発光性の物質として用いることができる。

### 【0074】

また、発光性の物質を分散状態にするために用いる物質について特に限定はなく、例えば、9, 10-ジ(2-ナフチル)-2-tert-ブチルアントラセン(略称: t-BuDNA)等のアントラセン誘導体、または4, 4'-ビス(N-カルバゾリル)ビフェニル(略称: CBP)等のカルバゾール誘導体の他、ビス[2-(2-ヒドロキシフェニル)ピリジナト]亜鉛(略称: Znpp<sub>2</sub>)、ビス[2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾオキサゾラト]亜鉛(略称: ZnBOX)等の金属錯体等を用いることができる。

### 【0075】

電子輸送層を形成する電子輸送性材料としては、公知の材料を用いることができる。具体的には、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(略称: Alq<sub>3</sub>)、トリス(4-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(略称: Almq<sub>3</sub>)、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]-キノリナト)ベリリウム(略称: BeBq<sub>2</sub>)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)-(4-ヒドロキシ-ビフェニル)-アルミニウム(略称: BA1q)、ビス[2-(2-ヒドロキシフェニル)-ベンゾオキサゾラト]亜鉛(略称: Zn(BOX)<sub>2</sub>)、ビス[2-(2-ヒドロキシフェニル)-ベンゾチアゾラト]亜鉛(略称: Zn(BTZ)<sub>2</sub>)などの典型金属錯体が挙げられる。あるいは9, 10-ジフェニルアントラセンや4, 4'-ビス(2, 2-ジフェニルエテニル)ビフェニルなどの炭化水素系化合物なども好適である。あるいは、3-(4-tert-ブチルフェニル)-4-(4-エチルフェニル)-5-(4-ビフェニル)-1, 2, 4-トリアゾールなどのトリアゾール誘導体、バソフェナントロリンやバソキュープロインなどのフェナントロリン

誘導体を用いても良い。

#### 【0076】

電子注入層を形成する電子注入性材料としては、公知の材料を用いることができる。具体的には、フッ化カルシウムやフッ化リチウム、酸化リチウムや塩化リチウムなどのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩などが好適である。あるいは、トリス（８－キノリノラト）アルミニウム（略称：Alq<sub>3</sub>）やバソキュプロイン（略称：BCP）などの、いわゆる電子輸送性の材料にリチウムなどのドナー性化合物を添加した層も用いることができる。

#### 【0077】

なお、本発明の形態では、発光層のみに発光に預かるドーパントが添加され、このドーパントからの発光だけが観測されるが、他の層、例えば電子輸送層やホール輸送層に異なる発光を示すドーパントを添加しても構わない。発光層から得られる発光と、他の層に添加されたドーパントの発光が互いに補色の関係にある場合、白色の発光が得られる。

#### 【0078】

なお、第1の電極101や第2の電極102の種類を変えることで、本実施の形態の発光素子は様々なバリエーションを有する。その模式図を図3および図4に示す。なお、図3および図4では、図1の符号を引用する。また、100は、本発明の発光素子を担持する基板である。

#### 【0079】

図3は、発光物質を含む層103が、基板100側から第1の層111、第2の層112の順で構成されている場合の例である。この時、第1の電極101を光透過性とし、第2の電極102を遮光性（特に反射性）とすることで、図3（a）のように基板100側から光を出射する構成となる。また、第1の電極101を遮光性（特に反射性）とし、第2の電極102を光透過性とすることで、図3（b）のように基板100の逆側から光を出射する構成となる。さらに、第1の電極101、第2の電極102の両方を光透過性とすることで、図3（c）に示すように、基板100側と基板100の逆側の両方に光を出射する構成も可能となる。

#### 【0080】

図4は、発光物質を含む層103が、基板100側から第2の層112、第1の層111の順で構成されている場合の例である。この時、第1の電極101を遮光性（特に反射性）とし、第2の電極102を光透過性とすることで、図4（a）のように基板100側から光を取り出す構成となる。また、第1の電極101を光透過性とし、第2の電極102を遮光性（特に反射性）とすることで、図4（b）のように基板100と逆側から光を取り出す構成となる。さらに、第1の電極101、第2の電極102の両方を光透過性とすることで、図4（c）に示すように、基板100側と基板100の逆側の両方に光を出射する構成も可能となる。

#### 【0081】

本実施の形態の発光素子において、第1の層111は、一般式（1）で示されるカルバゾール誘導体と、一般式（1）で示されるカルバゾール誘導体に対して電子受容性を示す無機化合物とを含んでいるため、極めて高いホール注入性、ホール輸送性を示す。したがって、第1の層111を厚くしても駆動電圧の上昇を抑制することができる。よって、駆動電圧の上昇を抑制し、かつ、発光素子の短絡を防止することができる。また、光学設計による色純度の向上のため、第1の層111の膜厚を自由に設定することが可能となる。

#### 【0082】

また、図4の構成のように、第2の電極102を形成し、第2の層112、第1の層111を順次形成し、第1の電極101をスパッタリングにより成膜する場合などは、発光性の物質が存在する第2の層112へのダメージを低減することもできる。

（実施の形態2）

#### 【0083】

実施の形態1では、一般式（1）で示されるカルバゾール誘導体と、一般式（1）で示

されるカルバゾール誘導体に対して電子受容性を示す無機化合物とを含む層を陽極と接する層としたが、本実施の形態では、実施の形態１とは異なり、一般式（１）で示されるカルバゾール誘導体と、一般式（１）で示されるカルバゾール誘導体に対して電子受容性を示す無機化合物とを含む層を、陽極と発光層の間に、かつ、陽極と接しないように設ける場合について説明する。

#### 【００８４】

図２に本発明の発光素子の構造の一例を示す。第１の電極３０１と、第２の電極３０２との間に、発光物質を含む層３０３は挟持されている構成となっている。発光物質を含む層３０３は、第１の層３１１、第２の層３１２、第３の層３１３が積層された構成となっている。

#### 【００８５】

第１の層３１１はホールを注入する機能を有する層である。ホール注入層を形成するホール注入性材料としては公知の材料を用いることができる。具体的には、実施の形態１で示した材料を用いることができる。

#### 【００８６】

第２の層３１２は、一般式（１）で示されるカルバゾール誘導体と、一般式（１）で示されるカルバゾール誘導体に対して電子受容性を示す無機化合物とを含む層である。実施の形態１で示した第１の層１１１と同様の構成を適用することができる。

#### 【００８７】

第３の層３１３は、発光機能を担う層であり、実施の形態１で示した第２の層１１２と同様の構成を適用することができる。

#### 【００８８】

上記のような構成とすることにより、第２の層３１２を厚膜化した場合でも駆動電圧の上昇を抑制することができる。よって、駆動電圧の上昇を抑制し、かつ、素子の短絡防止、光学調整による色純度の向上を実現することができる。

#### 【００８９】

（実施の形態３）

本実施の形態では、実施の形態１に示した構成とは異なる構成を有するの発光素子について、図５を用いて説明する。

#### 【００９０】

図５に本発明の発光素子の構造の一例を示す。第１の電極２０１と、第２の電極２０２との間に、発光物質を含む層２０３は挟持されている構成となっている。発光物質を含む層２０３は、第１の層２１１、第２の層２１２、第３の層２１３、第４の層２１４が順次積層された構成となっている。

#### 【００９１】

本実施の形態の発光素子は、次の様に動作する。まず、第２の電極２０２よりも第１の電極２０１の電位の方が高くなるように電圧を印加すると、第４の層２１４から第２の電極２０２へはホールが注入され、第３の層２１３から第２の層２１２へは、電子が注入される。また、第１の電極２０１から第１の層２１１へはホールが注入され、第１の層２１１から第２の層２１２へホールが注入される。第１の層２１１から注入されたホールと、第３の層２１３から注入された電子とは、第２の層２１２において再結合し、発光性の物質を励起状態にする。そして、励起状態の発光性の物質は基底状態に戻るときに発光する。

#### 【００９２】

第１の電極２０１、第２の電極２０２、第１の層２１１、第２の層２１２は、実施の形態１における第１の電極１０１、第２の電極１０２、第１の層１１１、第２の層１１２とそれぞれと同じ構成を適用することができる。つまり、第１の電極は公知の材料を用いることができ、第１の層２１１は、一般式（１）で示されるカルバゾール誘導体と、一般式（１）で示されるカルバゾール誘導体に対して電子受容性を示す無機化合物とを含み、第２の層２１２は発光性の物質を含んでいる。



### 【0093】

第3の層213は、電子を発生するドナー準位を有する材料を含む層である。このような層としては、例えば、電子輸送性物質と、その物質に対して電子供与性を示す物質とを含む層が挙げられる。ここで、電子輸送性物質とは、正孔よりも電子の輸送性が高い物質である。電子輸送性物質について特に限定はなく、例えば、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(略称:  $Alq_3$ )、トリス(4-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(略称:  $Almq_3$ )、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]-キノリナト)ベリリウム(略称:  $BeBq_2$ )、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)-4-フェニルフェノラト-アルミニウム(略称:  $BAlq$ )、ビス[2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾオキサゾラト]亜鉛(略称:  $Zn(BOX)_2$ )、ビス[2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾラト]亜鉛(略称:  $Zn(BTZ)_2$ )等の金属錯体の他、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(略称:  $PBD$ )、1,3-ビス[5-(p-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル]ベンゼン(略称:  $OXD-7$ )、3-(4-tert-ブチルフェニル)-4-フェニル-5-(4-ビフェニル)-1,2,4-トリアゾール(略称:  $TAZ$ )、3-(4-tert-ブチルフェニル)-4-(4-エチルフェニル)-5-(4-ビフェニル)-1,2,4-トリアゾール(略称:  $p-EtTAZ$ )、バソフェナントロリン(略称:  $BPhen$ )、バソキュプロイン(略称:  $BCP$ )等を用いることができる。また、電子輸送性物質に対して電子供与性を示す物質について特に限定はなく、例えば、リチウム、セシウム等のアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属、エルビウム、イッテルビウム等の希土類金属等を用いることができる。また、リチウム酸化物( $Li_2O$ )、カルシウム酸化物( $CaO$ )、ナトリウム酸化物( $Na_2O$ )、カリウム酸化物( $K_2O$ )、マグネシウム酸化物( $MgO$ )等、アルカリ金属酸化物およびアルカリ土類金属酸化物の中から選ばれた物質を、電子輸送性物質に対して電子供与性を示す物質として用いても構わない。なお、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物等は、反応性が低く、取り扱いが容易である。ここで、電子輸送性物質に対して電子供与性を示す物質は、電子輸送性物質に対して、モル比の値が0.5~2(=電子輸送性物質に対して電子供与性を示す物質/電子輸送性物質)と成るように含まれていることが好ましい。また、第2の層312は、酸化亜鉛、硫化亜鉛、セレン化亜鉛、酸化スズ、酸化チタンのようなn型の半導体から成る層であってもよい。

### 【0094】

第4の層214は、一般式(1)で示されるカルバゾール誘導体と、一般式(1)で示されるカルバゾール誘導体に対して電子受容性を示す無機化合物とを含む構成である。したがって、第4の層に含まれる無機化合物としては実施の形態1にて列挙した無機化合物と同様のものを用いることができる。ただし、第4の層214に含まれる無機化合物は、第1の層211に含まれる無機化合物と同じものを用いてもよいし、異なるものを用いてもよい。

### 【0095】

このような構成とすることにより、図5に示した通り、電圧を印加することにより第3の層213および第4の層214の界面近傍にて電子の授受が行われ、電子とホールが発生し、第3の層213は電子を第2の層112に輸送すると同時に、第4の層214はホールを第2の電極102に輸送する。すなわち、第3の層213と第4の層214とを合わせて、キャリア発生層としての役割を果たしている。また、第4の層214は、ホールを第2の電極102に輸送する機能を担っていると言える。なお、第4の層214と第2の電極202との間に、さらに第2の層および第3の層を再び積層することで、マルチフォトン型の発光素子とすることも可能である。

### 【0096】

また、第1の層211や第4の層214は、一般式(1)で示されるカルバゾール誘導体と、一般式(1)で示されるカルバゾール誘導体に対して電子受容性を示す無機化合物とを含んでいるため、極めて高いホール注入性、ホール輸送性を示す。したがって、第1

の層 2 1 1 を厚くしても駆動電圧の上昇を抑制することができる。よって、本実施の形態の発光素子は、発光機能を担う第 2 の層 2 1 2 の両側を非常に厚くすることが可能となり、さらに発光素子の短絡を効果的に防止できる。また、光学設計による色純度の向上のため、第 2 の層 2 1 2 の両側の膜厚を自由に設定することが可能となる。また、発光物質を含む層 2 0 3 を形成した後に、第 1 の電極 2 0 1 または第 2 の電極 2 0 2 をスパッタリングにより成膜する場合などは、発光性の物質が存在する第 2 の層 2 1 2 へのダメージを低減することもできる。さらに、第 1 の層 2 1 1 と第 4 の層 2 1 4 を同じ材料で構成することにより、発光物質を含む層 2 0 3 の両側が同じ材料で構成されることになるため、応力歪みを抑制する効果も期待できる。

#### 【0097】

なお、本実施の形態の発光素子においても、第 1 の電極 2 0 1 や第 2 の電極 2 0 2 の種類を変えることで、様々なバリエーションを有する。その模式図を図 6 および図 7 に示す。なお、図 6 および図 7 では、図 5 の符号を引用する。また、2 0 0 は、本発明の発光素子を担持する基板である。

#### 【0098】

図 6 は、発光物質を含む層 2 0 3 が、基板 2 0 0 側から第 1 の層 2 1 1、第 2 の層 2 1 2、第 3 の層 2 1 3、第 4 の層 2 1 4 の順で構成されている場合の例である。この時、第 1 の電極 2 0 1 を光透過性とし、第 2 の電極 2 0 2 を遮光性（特に反射性）とすることで、図 6（a）のように基板 2 0 0 側から光を出射する構成となる。また、第 1 の電極 2 0 1 を遮光性（特に反射性）とし、第 2 の電極 2 0 2 を光透過性とすることで、図 6（b）のように基板 2 0 0 の逆側から光を出射する構成となる。さらに、第 1 の電極 2 0 1、第 2 の電極 2 0 2 の両方を光透過性とすることで、図 6（c）に示すように、基板 2 0 0 側と基板 2 0 0 の逆側の両方に光を出射する構成も可能となる。

#### 【0099】

図 7 は、発光物質を含む層 2 0 3 が、基板 2 0 0 側から第 4 の層 2 1 4、第 3 の層 2 1 3、第 2 の層 2 1 2、第 1 の層 2 1 1 の順で構成されている場合の例である。この時、第 1 の電極 2 0 1 を遮光性（特に反射性）とし、第 2 の電極 2 0 2 を光透過性とすることで、図 7（a）のように基板 2 0 0 側から光を取り出す構成となる。また、第 1 の電極 2 0 1 を光透過性とし、第 2 の電極 2 0 2 を遮光性（特に反射性）とすることで、図 7（b）のように基板 2 0 0 と逆側から光を取り出す構成となる。さらに、第 1 の電極 2 0 1、第 2 の電極 2 0 2 の両方を光透過性とすることで、図 7（c）に示すように、基板 2 0 0 側と基板 2 0 0 の逆側の両方に光を出射する構成も可能となる。

#### 【0100】

なお、第 1 の層 2 1 1 は電子を発生するドナー準位を有する材料を含み、第 3 の層 2 1 3 は、一般式（1）で示されるカルバゾール誘導体と、一般式（1）で示されるカルバゾール誘導体に対して電子受容性を示す無機化合物とを含み、第 4 の層 2 1 4 は電子を発生するドナー準位を有する材料を含む構成にすることも可能である。この場合、第 3 の層 2 1 3 は、一般式（1）で示されるカルバゾール誘導体と、一般式（1）で示されるカルバゾール誘導体に対して電子受容性を示す無機化合物とを含んでいるため、ホール輸送性に優れている。したがって、発光素子の駆動電圧を低減することができる。また、光学設計による色純度の向上のため、第 3 の層 2 1 3 の膜厚を自由に設定することができる。

#### 【0101】

（実施の形態 4）

本実施の形態では、本発明の発光素子を有する発光装置について説明する。

#### 【0102】

本実施の形態では、画素部に本発明の発光素子を有する発光装置について図 8 を用いて説明する。なお、図 8（A）は、発光装置を示す上面図、図 8（B）は図 8（A）を A-A' および B-B' で切断した断面図である。点線で示された 6 0 1 は駆動回路部（ソース側駆動回路）、6 0 2 は画素部、6 0 3 は駆動回路部（ゲート側駆動回路）である。また、6 0 4 は封止基板、6 0 5 はシール材であり、シール材 6 0 5 で囲まれた内側は、空

間 6 0 7 になっている。

#### 【0 1 0 3】

なお、引き回し配線 6 0 8 はソース側駆動回路 6 0 1 及びゲート側駆動回路 6 0 3 に入力される信号を伝送するための配線であり、外部入力端子となる F P C (フレキシブルプリントサーキット) 6 0 9 からビデオ信号、クロック信号、スタート信号、リセット信号等を受け取る。なお、ここでは F P C しか図示されていないが、この F P C にはプリント配線基盤 (P W B) が取り付けられていても良い。本明細書における発光装置には、発光装置本体だけでなく、それに F P C もしくは P W B が取り付けられた状態をも含むものとする。

#### 【0 1 0 4】

次に、断面構造について図 8 (B) を用いて説明する。素子基板 6 1 0 上には駆動回路部及び画素部が形成されているが、ここでは、駆動回路部であるソース側駆動回路 6 0 1 と、画素部 6 0 2 中の一つの画素が示されている。

#### 【0 1 0 5】

なお、ソース側駆動回路 6 0 1 は n チャネル型 T F T 6 2 3 と p チャネル型 T F T 6 2 4 とを組み合わせた C M O S 回路が形成される。また、駆動回路を形成する T F T は、公知の C M O S 回路、P M O S 回路もしくは N M O S 回路で形成しても良い。また、本実施例では、基板上に駆動回路を形成したドライバー一体型を示すが、必ずしもその必要はなく、基板上ではなく外部に形成することもできる。

#### 【0 1 0 6】

また、画素部 6 0 2 はスイッチング用 T F T 6 1 1 と、電流制御用 T F T 6 1 2 とそのドレインに電気的に接続された第 1 の電極 6 1 3 とを含む複数の画素により形成される。なお、第 1 の電極 6 1 3 の端部を覆って絶縁物 6 1 4 が形成されている。ここでは、ポジ型の感光性アクリル樹脂膜を用いることにより形成する。

#### 【0 1 0 7】

また、成膜性を良好なものとするため、絶縁物 6 1 4 の上端部または下端部に曲率を有する曲面が形成されるようにする。例えば、絶縁物 6 1 4 の材料としてポジ型の感光性アクリルを用いた場合、絶縁物 6 1 4 の上端部のみに曲率半径 ( $0.2 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ ) を有する曲面を持たせることが好ましい。また、絶縁物 6 1 4 として、感光性の光によってエッチャントに不溶解性となるネガ型、或いは光によってエッチャントに溶解性となるポジ型のいずれも使用することができる。

#### 【0 1 0 8】

第 1 の電極 6 1 3 上には、発光物質を含む層 6 1 6、および第 2 の電極 6 1 7 がそれぞれ形成されている。ここで、陽極として機能する第 1 の電極 6 1 3 に用いる材料としては、仕事関数の大きい材料を用いることが望ましい。例えば、ITO 膜、または珪素を含有したインジウム錫酸化物膜、2 ~ 20 % の酸化亜鉛を含む酸化インジウム膜、窒化チタン膜、クロム膜、タンゲステン膜、Zn 膜、Pt 膜などの単層膜の他、窒化チタンとアルミニウムを主成分とする膜との積層、窒化チタン膜とアルミニウムを主成分とする膜と窒化チタン膜との 3 層構造等を用いることができる。なお、積層構造とすると、配線としての抵抗も低く、良好なオーミックコンタクトがとれ、さらに陽極として機能させることができる。

#### 【0 1 0 9】

また、発光物質を含む層 6 1 6 は、蒸着マスクを用いた蒸着法、インクジェット法、スピコート法等の公知の方法によって形成される。発光物質を含む層 6 1 6 は、一般式 (1) で示されるカルバゾール誘導体と、一般式 (1) で示されるカルバゾール誘導体と電子の授受を行うことができる無機化合物とを含む層を有している。また、発光物質を含む層 6 1 6 を構成する他の材料としては、低分子系材料、中分子材料 (オリゴマー、 dendrimer を含む)、または高分子系材料であっても良い。また、発光物質を含む層に用いる材料としては、通常、有機化合物を単層もしくは積層で用いる場合が多いが、本発明においては、有機化合物からなる膜の一部に無機化合物を用いる構成も含めることとする。

#### 【0110】

なお、一般式（１）で示されるカルバゾール誘導体は優れた正孔注入性を有しているため、一般式（１）で示されるカルバゾール誘導体と、一般式（１）で示されるカルバゾール誘導体と電子の授受を行うことができる無機化合物とが含まれている層は、発光層よりも陽極側に設けることが好ましい。

#### 【0111】

さらに、発光物質を含む層616上に形成され、陰極として機能する第2の電極617に用いる材料としては、仕事関数の小さい材料（Al、Ag、Li、Ca、またはこれらの合金MgAg、MgIn、AlLi、CaF<sub>2</sub>、またはCaN）を用いることが好ましい。なお、発光物質を含む層616で生じた光が第2の電極617を透過させる場合には、第2の電極617として、膜厚を薄くした金属薄膜と、透明導電膜（ITO、2～20%の酸化亜鉛を含む酸化インジウム、珪素を含有したインジウム錫酸化物、酸化亜鉛（ZnO）等）との積層を用いるのが良い。

#### 【0112】

さらにシール材605で封止基板604を素子基板610と貼り合わせることで、素子基板610、封止基板604、およびシール材605で囲まれた空間607に発光素子618が備えられた構造になっている。なお、空間607には、不活性気体（窒素やアルゴン等）が充填される場合の他、シール材605で充填される構成も含むものとする。

#### 【0113】

なお、シール材605にはエポキシ系樹脂を用いるのが好ましい。また、これらの材料はできるだけ水分や酸素を透過しない材料であることが望ましい。また、封止基板604に用いる材料としてガラス基板や石英基板の他、FRP（Fiberglass-Reinforced Plastics）、PVF（ポリビニルフロライド）、マイラー、ポリエステルまたはアクリル等からなるプラスチック基板を用いることができる。

#### 【0114】

以上のようにして、本発明の発光素子を有する発光装置を得ることができる。

#### 【0115】

本発明の発光装置は、一般式（１）で示されるカルバゾール誘導体と、一般式（１）で示されるカルバゾール誘導体に対して電子受容性を示す無機化合物とを含んでいるため、駆動電圧を低減することができ、消費電力を低減することが可能となる。

#### 【0116】

また、発光物質を含む層を厚くしても駆動電圧の上昇を抑制することができる。よって、駆動電圧の上昇を抑制し、かつ、発光素子の短絡を防止することができる。また、駆動電圧の上昇を抑制し、かつ、光学設計による色純度の向上を実現することができる。よって、欠陥が少なく、色純度のよい発光装置を得ることができる。

#### 【0117】

以上のように、本実施の形態では、トランジスタによって発光素子の駆動を制御するアクティブ型の発光装置について説明したが、この他、トランジスタ等の駆動用の素子を特に設けずに発光素子を駆動させるパッシブ型の発光装置であってもよい。図10には本発明を適用して作製したパッシブ型の発光装置の斜視図を示す。図10において、基板951上には、電極952と電極956との間には発光物質を含む層955が設けられている。電極952の端部は絶縁層953で覆われている。そして、絶縁層953上には隔壁層954が設けられている。隔壁層954の側壁は、基板面に近くなるに伴って、一方の側壁と他方の側壁との間隔が狭くなっていくような傾斜を有する。つまり、隔壁層954の短辺方向の断面は、台形状であり、底辺（絶縁層953の面方向と同様の方向を向き、絶縁層953と接する辺）の方が上辺（絶縁層953の面方向と同様の方向を向き、絶縁層953と接しない辺）よりも短い。このように、隔壁層954を設けることで、静電気等に起因した発光素子の不良を防ぐことができる。また、パッシブ型の発光装置においても、低駆動電圧で動作する本発明の発光素子を含むことによって、低消費電力で駆動させることができる。

#### 【0118】

##### （実施の形態5）

本実施の形態では、本発明の発光素子を用いて作製された発光装置をその一部に含む様々な電気機器について説明する。

#### 【0119】

本発明の発光素子を有する発光装置を用いて作製された電気機器として、ビデオカメラ、デジタルカメラ、ゴーグル型ディスプレイ、ナビゲーションシステム、音響再生装置（カーオーディオ、オーディオコンポ等）、パーソナルコンピュータ、ゲーム機器、携帯情報端末（モバイルコンピュータ、携帯電話、携帯型ゲーム機または電子書籍等）、記録媒体を備えた画像再生装置（具体的にはDigital Versatile Disc（DVD）等の記録媒体を再生し、その画像を表示しうる表示装置を備えた装置）などが挙げられる。これらの電気機器の具体例を図9に示す。

#### 【0120】

図9（A）はテレビ受像機であり、筐体9101、支持台9102、表示部9103、スピーカー部9104、ビデオ入力端子9105等を含む。本発明の発光素子を有する発光装置をその表示部9103に用いることにより作製される。本発明の発光装置は、低消費電力で、欠陥が少ない。また、駆動電圧の上昇を抑制し、かつ、色純度を向上させることができるため、色再現性が向上し、美しい画像を表示することができる。なお、テレビ受像機は、コンピュータ用、TV放送受信用、広告表示用などの全ての情報表示用装置が含まれる。

#### 【0121】

図9（B）はパーソナルコンピュータであり、本体9201、筐体9202、表示部9203、キーボード9204、外部接続ポート9205、ポインティングマウス9206等を含む。本発明の発光素子を有する発光装置をその表示部9203に用いることにより作製される。本発明の発光装置は、低消費電力で、欠陥が少ない。また、駆動電圧の上昇を抑制し、かつ、色純度を向上させることができるため、色再現性が向上し、美しい画像を表示することができる。

#### 【0122】

図9（C）はゴーグル型ディスプレイ、本体9301、表示部9302、アーム部9303を含む。本発明の発光素子を有する発光装置をその表示部9302に用いることにより作製される。本発明の発光装置は、低消費電力で、欠陥が少ない。また、駆動電圧の上昇を抑制し、かつ、色純度を向上させることができるため、色再現性が向上し、美しい画像を表示することができる。

#### 【0123】

図9（D）は携帯電話であり、本体9401、筐体9402、表示部9403、音声入力部9404、音声出力部9405、操作キー9406、外部接続ポート9407、アンテナ9408等を含む。本発明の発光素子を有する発光装置をその表示部9403に用いることにより作製される。なお、表示部9403は黒色の背景に白色の文字を表示することで携帯電話の消費電力を抑えることができる。本発明の発光装置は、低消費電力で、欠陥が少ない。また、駆動電圧の上昇を抑制し、かつ、色純度を向上させることができるため、色再現性が向上し、美しい画像を表示することができる。

#### 【0124】

図9（E）はカメラであり、本体9501、表示部9502、筐体9503、外部接続ポート9504、リモコン受信部9505、受像部9506、バッテリー9507、音声入力部9508、操作キー9509、接眼部9510等を含む。本発明の発光素子を有する発光装置をその表示部9502に用いることにより作製される。本発明の発光装置は、低消費電力で、欠陥が少ない。また、駆動電圧の上昇を抑制し、かつ、色純度を向上させることができるため、色再現性が向上し、美しい画像を表示することができる。

#### 【0125】

以上の様に、本発明の発光素子を有する発光装置の適用範囲は極めて広く、この発光装

置をあらゆる分野の電気機器に適用することが可能である。本発明の発光素子を有する発光装置を用いることにより、低消費電力で、欠陥が少なく、色再現性に優れた電気機器を提供することが可能となる。

【 0 1 2 6 】

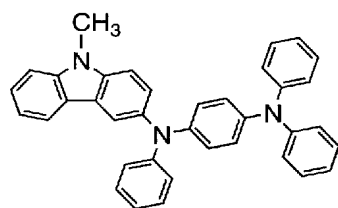
(実施の形態 6)

本実施の形態では、一般式 ( 1 ) で示されるカルバゾール誘導体について説明する。

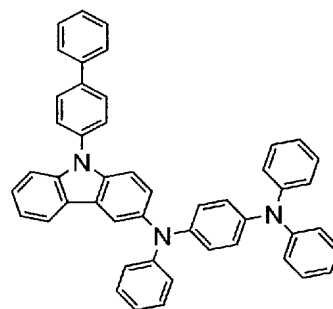
【 0 1 2 7 】

一般式 ( 1 ) で示されるカルバゾール誘導体の具体例としては、下記の構造式 ( 2 5 ) ~ ( 1 0 2 ) に示されるカルバゾール誘導体を挙げることができる。ただし、本発明はこれらに限定されない。

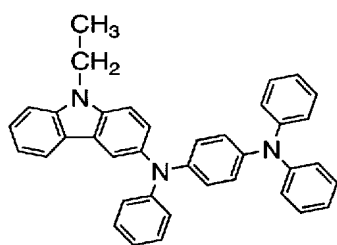
【 0 1 2 8 】



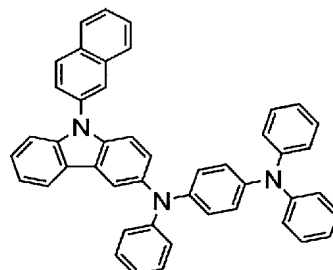
(25)



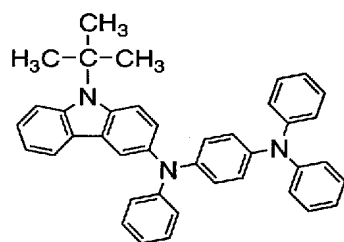
(29)



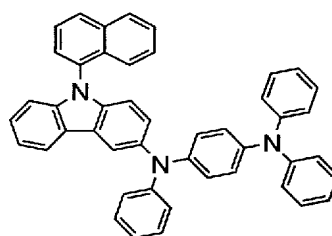
(26)



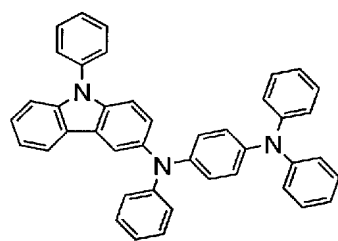
(30)



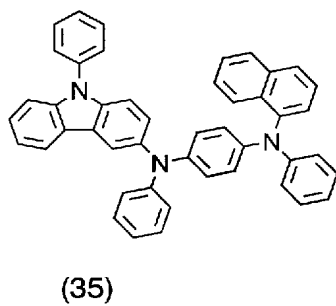
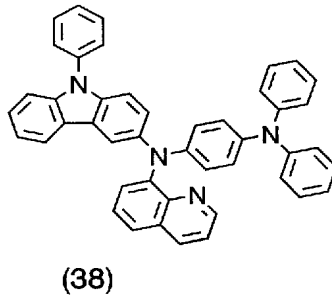
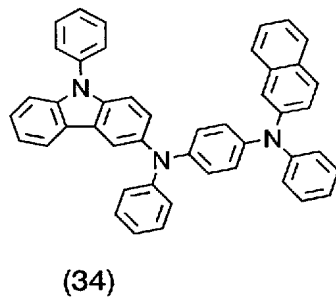
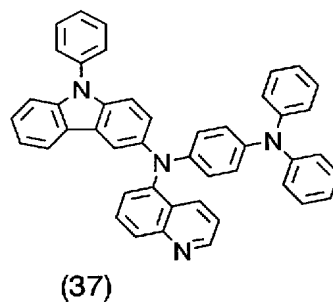
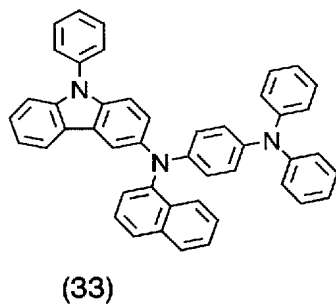
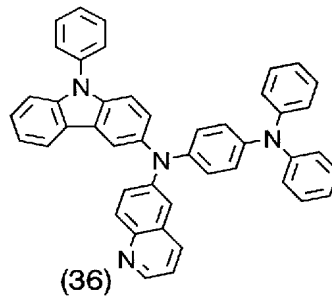
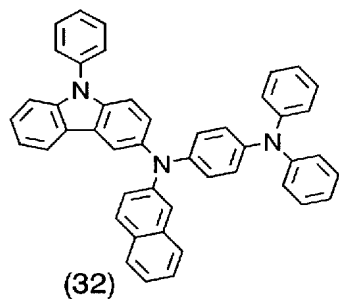
(27)



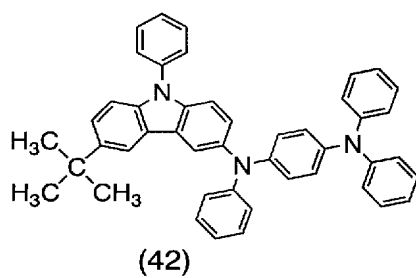
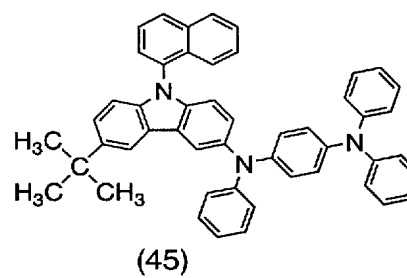
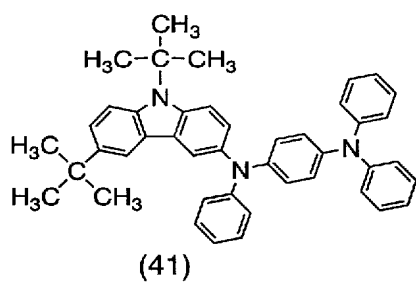
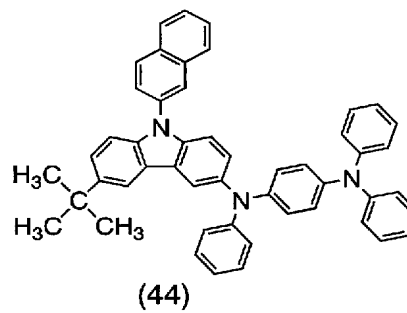
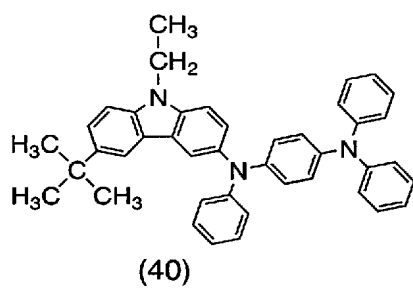
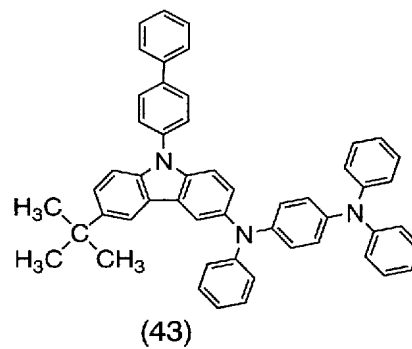
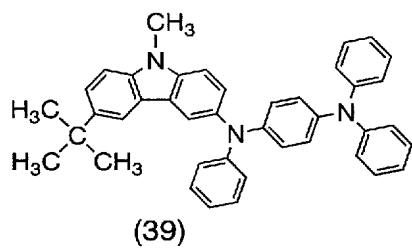
(31)

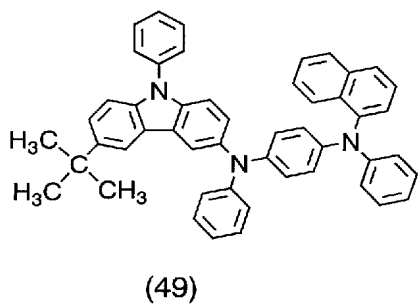
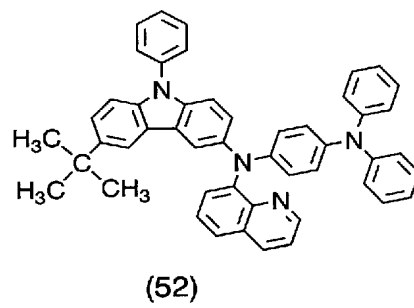
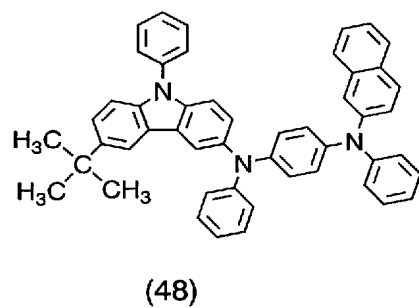
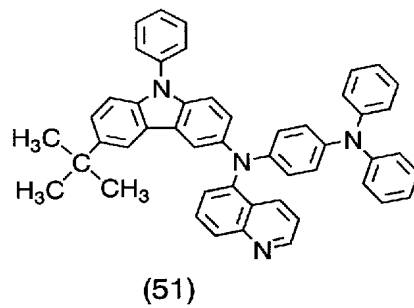
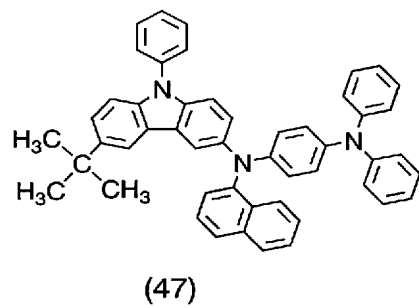
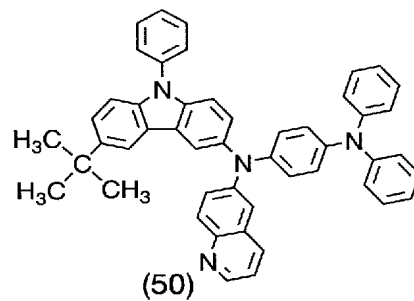
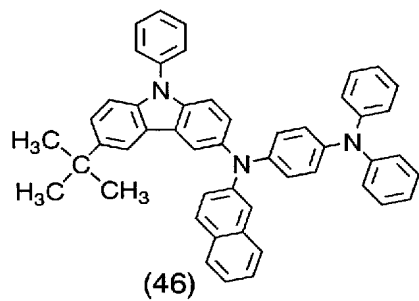


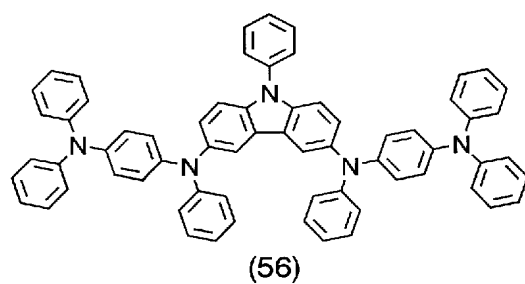
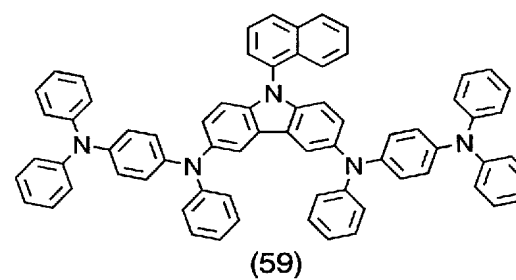
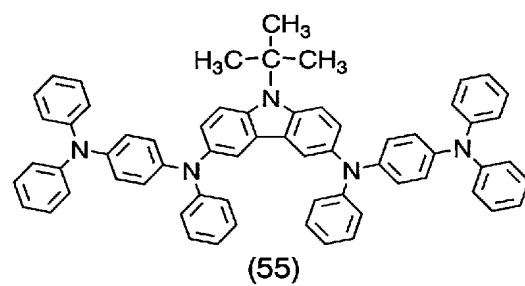
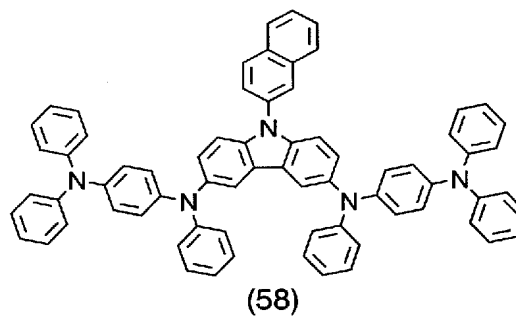
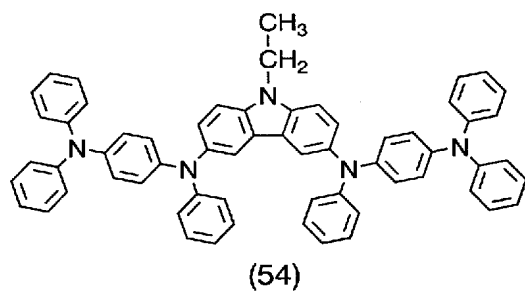
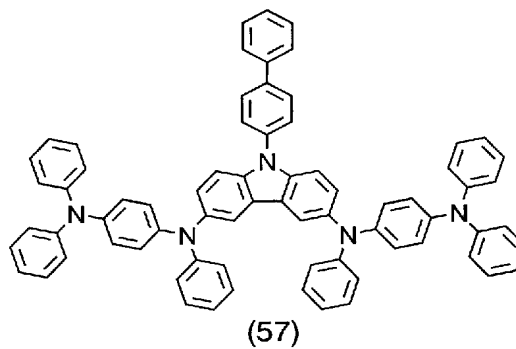
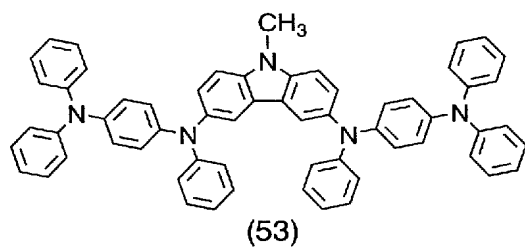
(28)

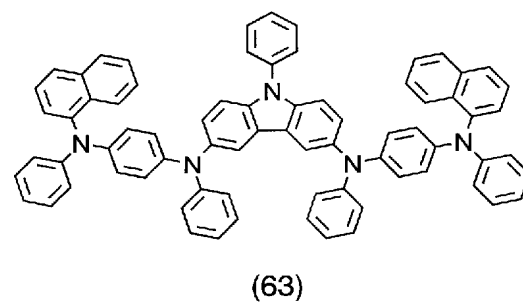
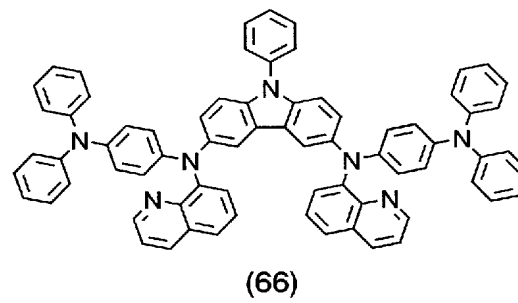
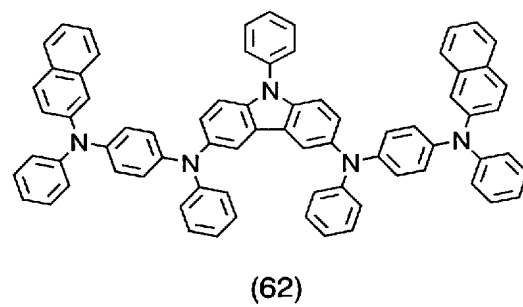
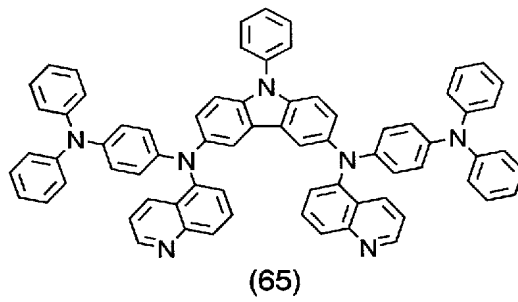
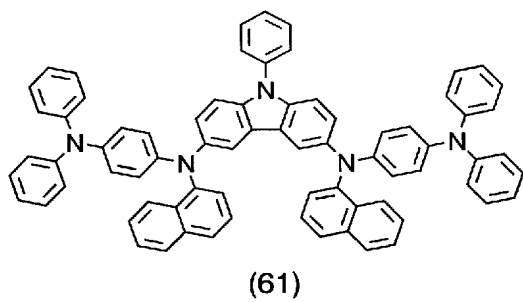
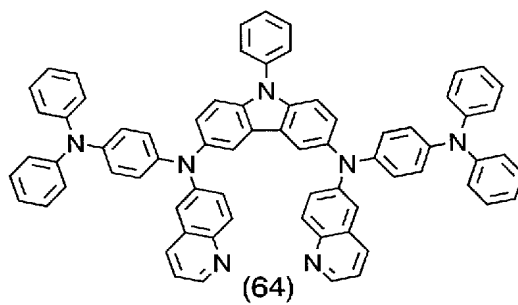
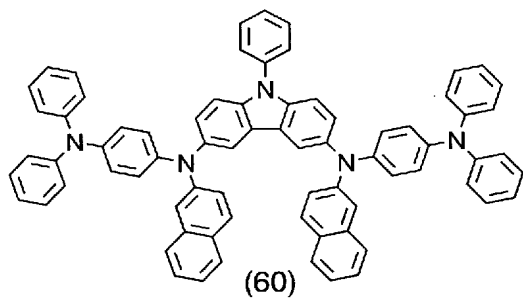




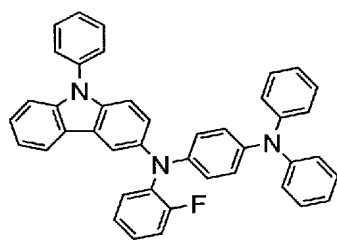




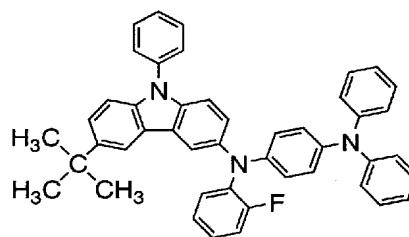




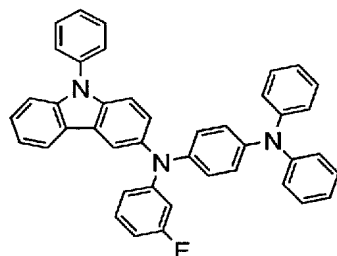
【化 2 3】



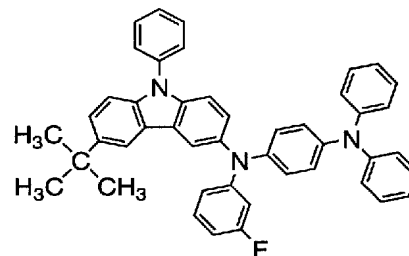
(67)



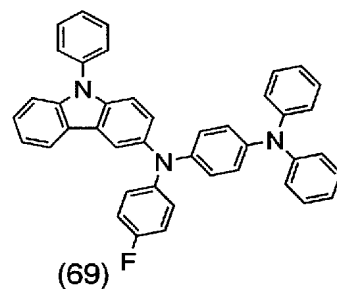
(70)



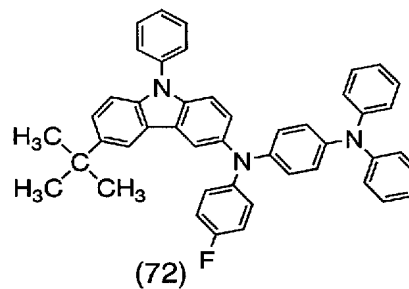
(68)



(71)



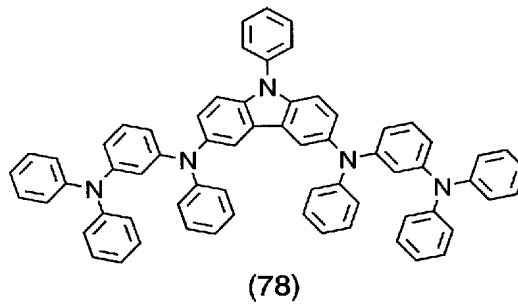
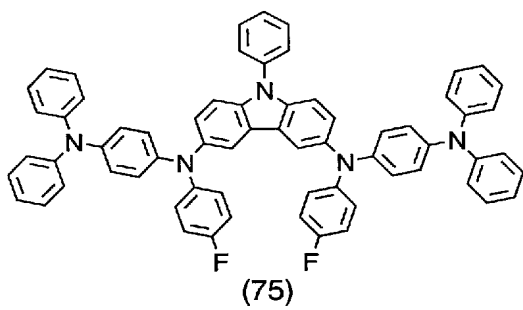
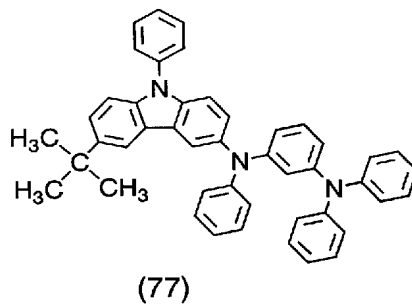
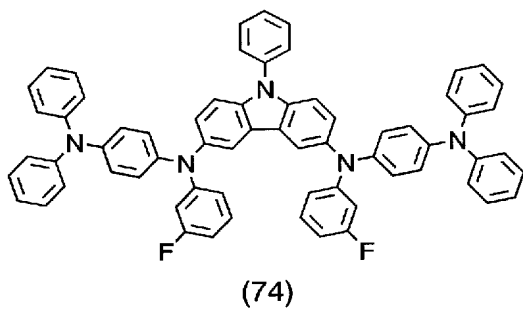
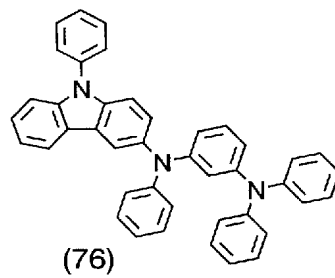
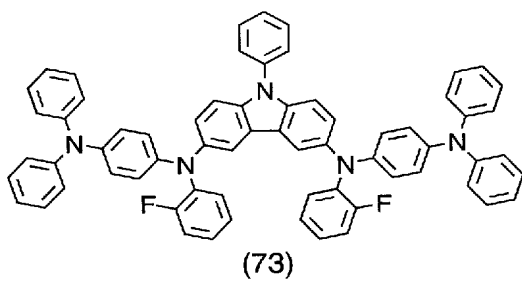
(69)



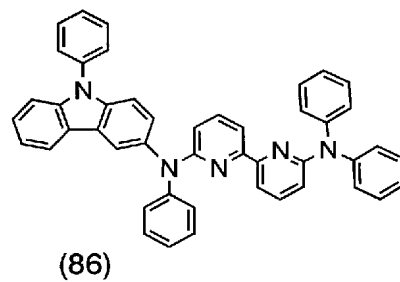
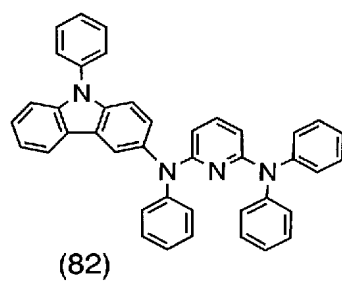
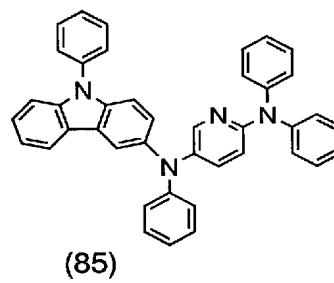
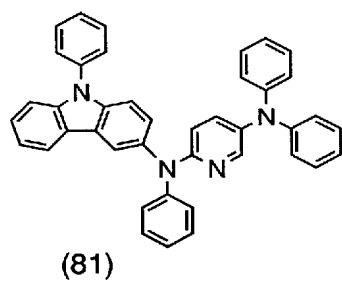
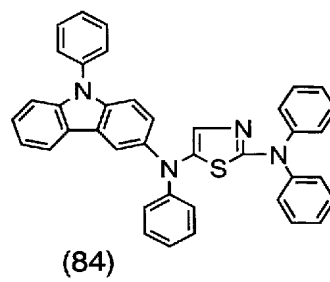
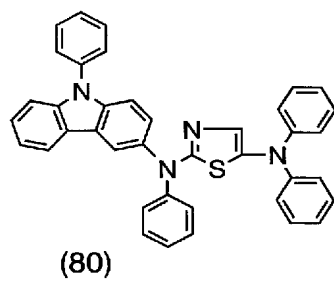
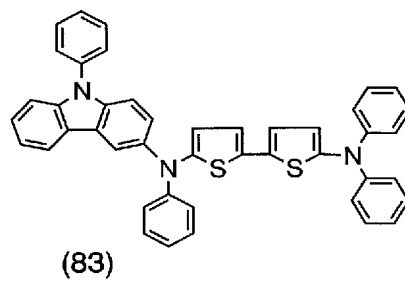
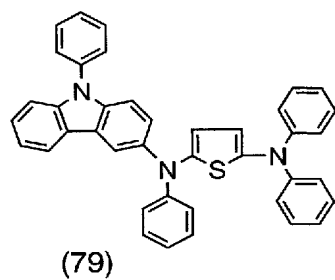
(72)

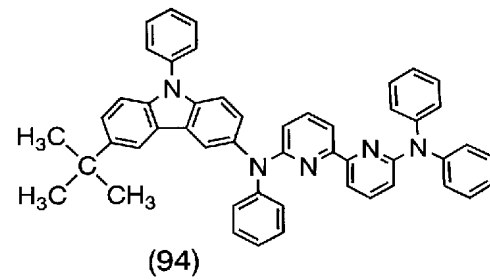
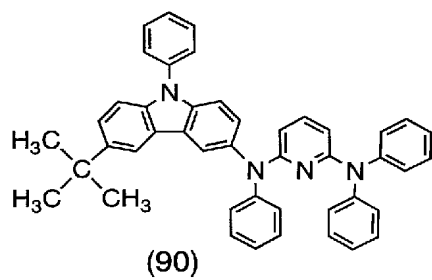
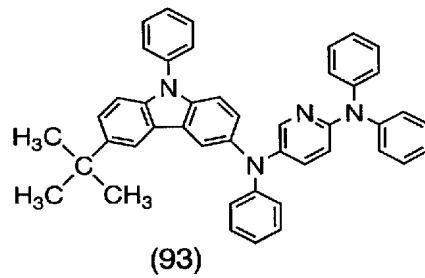
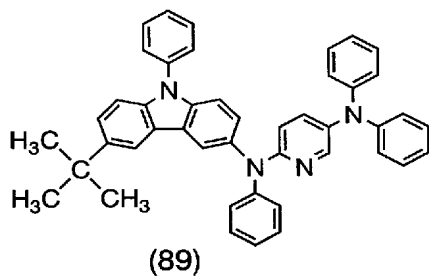
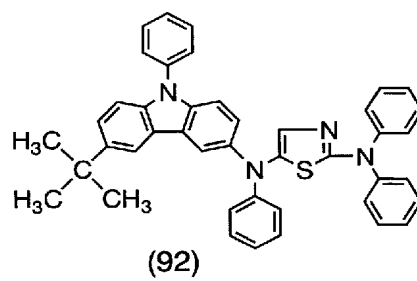
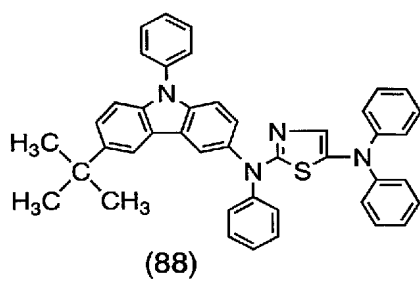
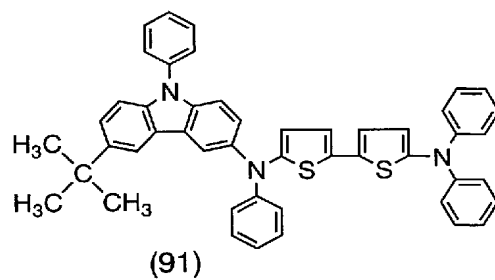
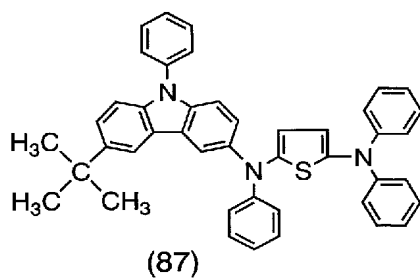
【 0 1 3 5】

【化 2 4】

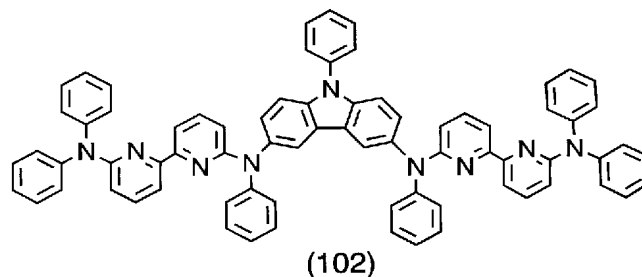
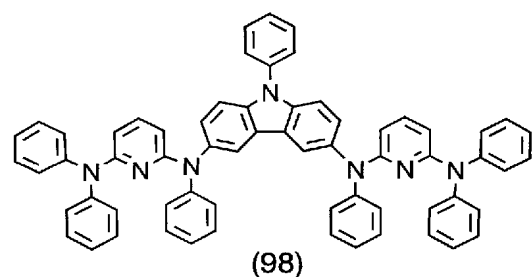
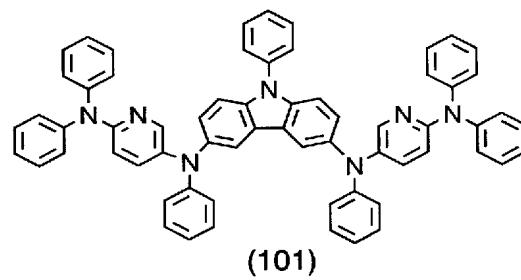
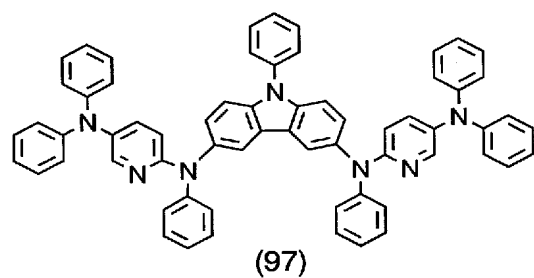
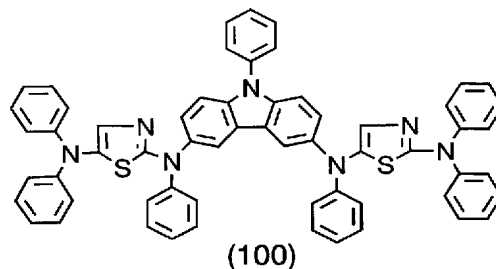
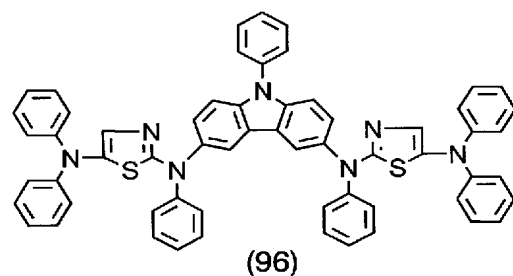
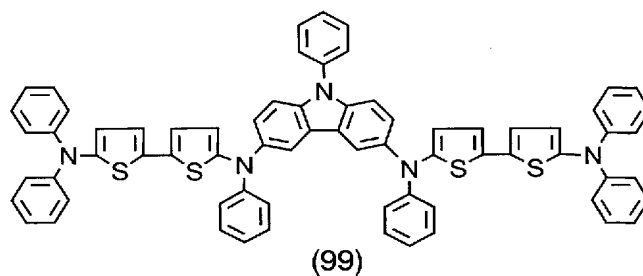
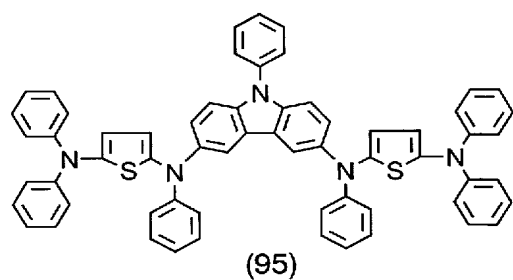


【 0 1 3 6 】









## 【0139】

構造式(25)～(38)に示すカルバゾール誘導体は一般式(1)における $R^2$ が水素の場合のものであり、構造式(39)～(52)に示すカルバゾール誘導体は一般式(1)における $R^2$ がアルキル基の場合のものである。

## 【0140】

構造式(53)～(66)に示すカルバゾール誘導体は、カルバゾール骨格に同じ置換基が結合した構造をしており、異なる置換基が結合した構造のカルバゾール誘導体よりも合成が容易である。つまり、一般式(1)において、 $R^2$ は一般式(2)の構造を有しており、 $Ar^1$ と $Ar^4$ が同一、 $Ar^2$ と $Ar^5$ が同一、 $Ar^3$ と $Ar^6$ が同一、 $X$ と $Y$ が同一である構造を有している場合、カルバゾール骨格に同じ置換基を結合させればよいため、合成が容易となる。

## 【0141】

また、構造式（６７）～（７５）に示すように、ハロゲン元素を有していてもよい。

【０１４２】

また、一般式（１）および一般式（２）におけるＸおよびＹの置換の位置は、構造式（２８）、構造式（４２）、構造式（５６）に示したようなオルト位だけでなく、構造式（７６）～（７８）に示すようにメタ位であってもよい。また、パラ位であってもよい。

【０１４３】

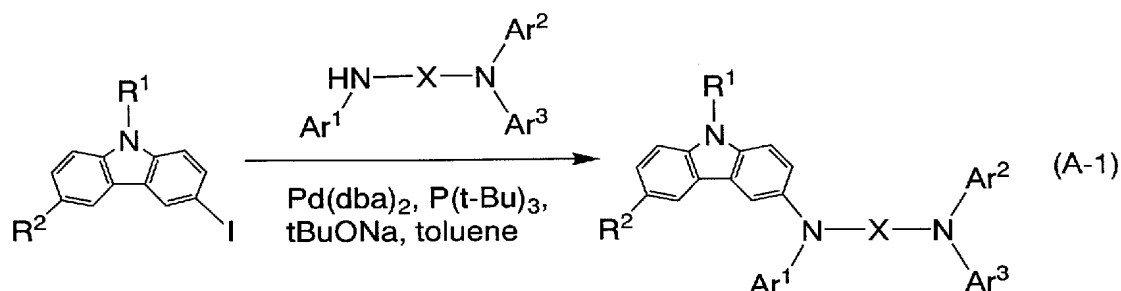
また、構造式（７９）～（１０２）に示すように、一般式（１）および一般式（２）におけるＸおよびＹの置換基は、複素環であってもよい。

【０１４４】

一般式（１）で示されるカルバゾール誘導体の合成方法としては、種々の反応の適用が可能である。例えば、下記の反応スキーム（Ａ－１）に示す方法が挙げられる。ただし、一般式（１）で示されるカルバゾール誘導体の合成方法は、これに限定されることはない。

【０１４５】

【化２８】



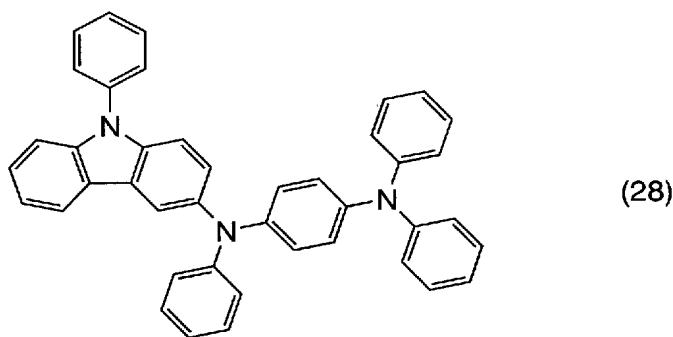
【実施例１】

【０１４６】

本実施例では、本発明の実施に用いるカルバゾール誘導体の合成方法について説明する。本実施例では、構造式（２８）で示される３－【Ｎ－（４－ジフェニルアミノフェニル）－Ｎ－フェニルアミノ】－９－フェニルカルバゾール（略称：ＰＣＺＤＰＡ１）の合成方法について説明する。

【０１４７】

【化２９】



3-[N-(4-Diphenylaminophenyl)-N-phenylamino]-9-phenylcarbazole

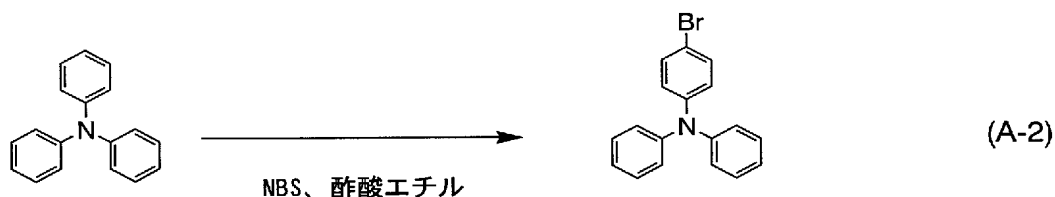
【０１４８】

【ステップ１】

まず、４－ブロモトリフェニルアミンの合成方法について説明する。４－ブロモトリフェニルアミンの合成スキームを（Ａ－２）に示す。

【０１４９】

【化 3 0】



【0 1 5 0】

トリフェニルアミン 54.0 g (220 mmol) の 1.5 L 酢酸エチル 溶液に、N-ブロモコハク酸 (NBS) 35.6 g (200 mmol) を加えて一晩攪拌した。1 L まで濃縮した後、5% 酢酸ナトリウム水溶液 1 L で洗浄した。洗浄後の溶液をさらに 50 mL 程度にまで濃縮し、メタノールを加えて析出させることにより、白色粉末を 46.5 g、収率 73% で得た。

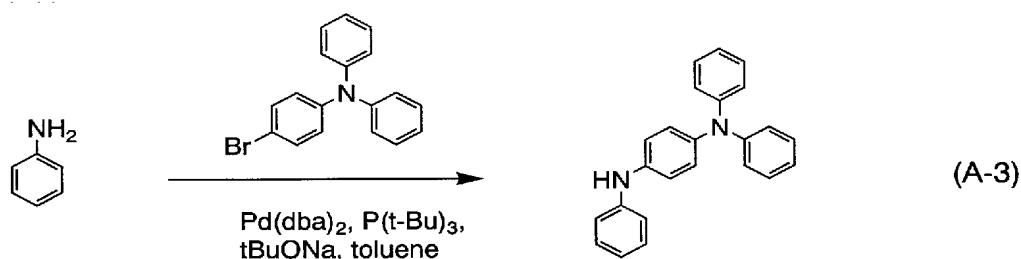
【0 1 5 1】

【ステップ 2】

次に、N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-フェニルアミンの合成方法について説明する。N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-フェニルアミンの合成スキームを (A-3) に示す。

【0 1 5 2】

【化 3 1】



【0 1 5 3】

4-ブロモトリフェニルアミン 559 mg (6 mmol)、ジベンジリデンアセトンパラジウム (0) 345 mg (0.6 mmol)、ナトリウムターシャルブトキシド 577 mg (6 mmol) を三つ口フラスコに入れ、窒素置換した後、これらを含むフラスコに脱水トルエン 5 mL を加えた。これを約 3 分間気泡が出なくなるまで脱気した。ここに、アニリン 559 mg (6 mmol)、トリターシャルブチルホスフィン 10% ヘキサン溶液 0.37 mL (1.8 mmol) を加え、窒素雰囲気下 80℃、5 時間加熱攪拌を行った。薄膜クロマトグラフィー (TLC) で原料の 4-ブロモトリフェニルアミンが殆ど無くなったことを確認した。飽和食塩水を加えて反応を終了させ、トルエン層と水層を得た。水層を酢酸エチル 約 100 mL で抽出し、この酢酸エチル層と先のトルエン層とを混合した。この混合溶液に硫酸マグネシウムを加えて水分を除去し、硫酸マグネシウムを濾去した。このろ液を濃縮した後、酢酸エチル：ヘキサン = 1：20 の溶媒を用いたシリカゲルカラムにて目的物を分取した。分取後さらに濃縮し、ヘキサンを加え、超音波洗浄機を用いることにより目的物を析出させた。析出物が出てきてから再び濃縮、回収し、クリーム色粉末を 700 mg、収率 42% で得た。

【0 1 5 4】

【ステップ 3】

N-フェニル-3-ヨードカルバゾールの合成方法について説明する。N-フェニル-3-ヨードカルバゾールの合成スキームを (A-4) に示す。

【0 1 5 5】

【化3 2】



【0156】

N-フェニルカルバゾール 4.9 g (20 mmol) を氷酢酸 100 ml に溶かし、N-ヨードコハク酸 4.48 g (20 mmol) をゆっくり加えた後、室温で一晩攪拌した。反応開始後から 2.5 時間後に白濁し始め、3.5 時間後に淡橙色の析出物により懸濁した。この懸濁液を飽和食塩水 300 ml に滴下することにより、淡サーモンピンク色の塊状物を得た。この塊状物を水で 3 回洗浄した後、200 ml の酢酸エチルを加えて溶解させ、炭酸水素ナトリウム水溶液、次いで水で洗浄した。硫酸マグネシウムを加えて水分を除去した後、硫酸マグネシウムを濾去した。この溶液にヘキサンを加えて過熱し、再結晶を行うことにより、白色粉末を 5 g、収率 68% で得た。

【0157】

また、N-フェニル-3-ヨードカルバゾールの合成は、以下の方法で行うこともできる。N-フェニルカルバゾール 24.3 g (100 mmol) を氷酢酸 600 ml に溶かし、N-ヨードコハク酸 22.5 g (100 mmol) をゆっくり加えた後、室温で一晩攪拌した。反応開始後から 2.5 時間後に白濁し始め、3.5 時間後に淡橙色の析出物により懸濁した。この懸濁液を濾過した。この濾物を炭酸水素ナトリウム水溶液、次いで水で洗浄した。最後にメタノールで洗浄し、白色粉末を 24.7 g、収率 67% で得た。

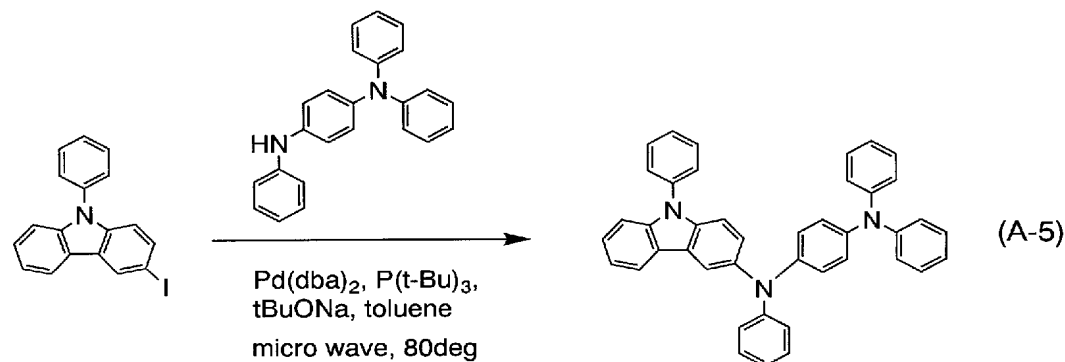
【0158】

【ステップ4】

3-【N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-フェニルアミノ]-9-フェニルカルバゾール（略称：PCZDPA1）の合成方法について説明する。PCZDPA1 の合成スキームを（A-5）に示す。

【0159】

【化3 3】



【0160】

N-フェニル-3-ヨードカルバゾール 627.64 mg (1.7 mmol)、N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-フェニルアミン 672.86 mg (2.0 mmol) ジベンジリデンアセトンパラジウム 57.5 mg (0.1 mmol) ナトリウムターシャールブトキシド 335 mg (3.5 mmol) を三つ口フラスコに入れ、窒素置換した。脱水トルエンを 3.5 ml 加え脱気を 3 分行った。トリターシャールブチルホスフィン（10 w% ヘキサン溶液）0.4 ml を加えた後、容器を軽く上下に振り、内容物を攪拌した。マイクロウェーブを 200 W で照射しながら 10 分、80℃ で加熱攪拌を行った。反応後、飽和食塩水を加え、酢酸エチル 100 ml で抽出した。さらに硫酸マグネシウム

を加えて水分を除去した後、硫酸マグネシウムを濾去した。ろ液を濃縮し、酢酸エチル：ヘキサン＝１：１の溶媒を用いたシリカゲルカラムで分取した。分取した溶液にヘキサンを加えて加熱し、再結晶を行うことによりクリーム色粉末を６５０ｍｇ、収率６５％で得た。NMRのデータを以下に示す。<sup>1</sup>H NMR（３００MHz、DMSO-d）； $\delta$ ＝６．８９－７．０５（m、１３H）、７．２１－７．２８（m、９H）、７．３２－７．４３（m、３H）、７．５０－７．６９（m、５H）、８．０２（s、１H）、８．１４（d、j＝７．２、１H）。また、<sup>1</sup>H NMRのチャートを図１３に、また図１３における６．０～９．０ppmの部分を拡大したものを図１４に示す。

#### 【０１６１】

得られたPCzDPA1の熱重量測定－示差熱分析（TG-DTA：Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis）を行った。その結果を図１７に示す。図１７において、左側の縦軸は熱量（ $\mu$ V）を表し、右側の縦軸は重量（％；測定開始時の重量を１００％として表した重量）を表す。さらに、下側の横軸は、温度（ $^{\circ}$ C）を表す。なお、測定には示差熱重量同時測定装置（セイコー電子工業株式会社製、TG/DTA SCC/5200型）を用い、窒素雰囲気下、１０ $^{\circ}$ C/minの昇温速度で熱物性を評価した。その結果、重量と温度の関係（熱重量測定）から、常圧下で、測定開始時における重量に対し９５％以下の重量になる温度は、３７５ $^{\circ}$ Cであった。また、融点測定器（アズワン社製、ATM-01）によって測定したところ、融点は１８５～１８６ $^{\circ}$ Cであった。

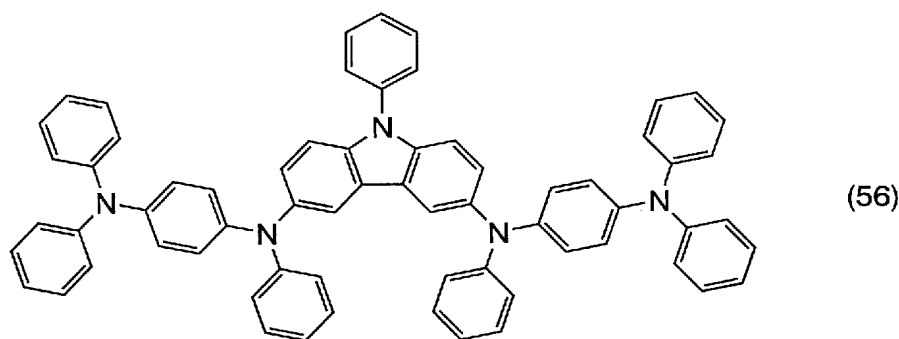
#### 【実施例２】

#### 【０１６２】

本発明の実施に用いるカルバゾール誘導体の合成方法について説明する。本実施例では、構造式（５６）で示される３，６－ビス【N－（４－ジフェニルアミノフェニル）－N－フェニルアミノ】－９－フェニルカルバゾール（略称：PCzDPA2）の合成方法について説明する。

#### 【０１６３】

#### 【化３４】



3,6-bis[N-(4-Diphenylaminophenyl)-N-phenylamino]-9-phenylcarbazole

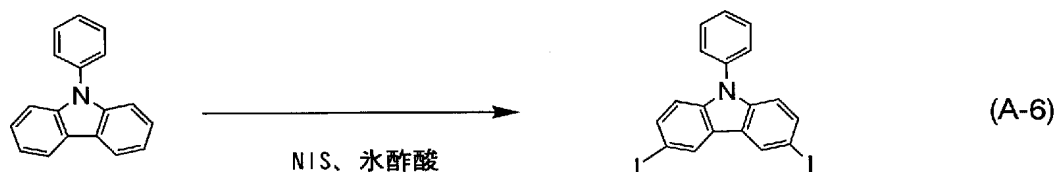
#### 【０１６４】

#### 【ステップ１】

N－フェニル－３，６－ジヨードカルバゾールの合成方法について説明する。N－フェニル－３，６－ジヨードカルバゾールの合成スキームを（A－６）に示す。

#### 【０１６５】

【化35】



【0166】

N-フェニルカルバゾール 24.3 g (100 mmol) を氷酢酸 700 ml に溶かし、N-ヨードコハク酸 44.9 g (200 mmol) をゆっくり加えた後、室温で一晩攪拌した。反応開始後、2.5 時間後に白濁し始め、3.5 時間後に析出が始まった。得られた析出物をろ過し、このろ物を炭酸水素ナトリウム水溶液中に懸濁して中和させた。これをろ過し、水で洗浄してから乾燥させ、オフホワイトの粉末を 47 g、収率 95% で得た。

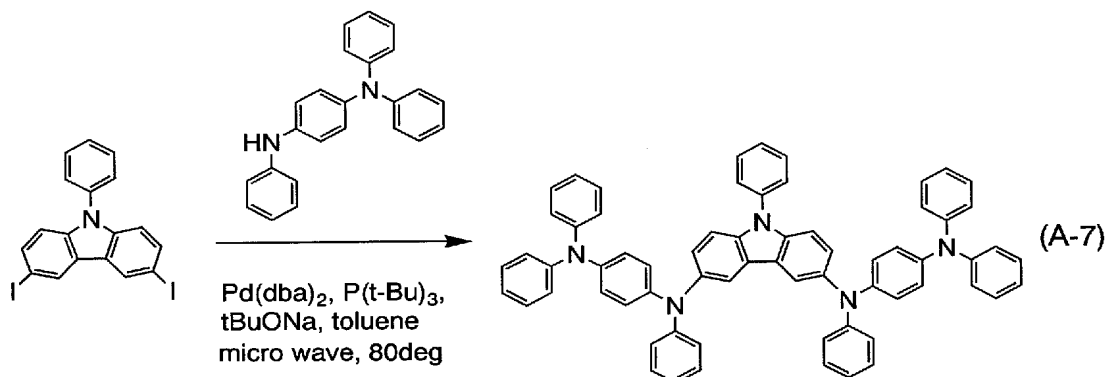
【0167】

[ステップ2]

3,6-ビス[N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-フェニルアミノ]-9-フェニルカルバゾール(略称: PCZDPA2)の合成方法について説明する。PCZDPA2の合成スキームを(A-7)に示す。

【0168】

【化36】



【0169】

N-フェニル-3,6-ジヨードカルバゾール 5.44 g (11 mmol)、N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-フェニルアミン 9 g (27 mmol) ジベンジリデンアセトンパラジウム 500 mg (0.87 mmol) ナトリウムターシャールブトキシド 3.35 g (35 mmol) を三つ口フラスコに入れ、窒素置換した。脱水トルエンを 100 ml 加え脱気を 3 分行った。トリターシャールブチルホスフィン (10 w% ヘキサン溶液) 4 ml を加えた後、80℃、窒素雰囲気下にて 16 時間加熱攪拌を行った。反応後、飽和食塩水を加え、酢酸エチル 200 ml で抽出した。硫酸マグネシウムを加えて水分を除去した後、硫酸マグネシウムを濾去した。ろ液を濃縮し、酢酸エチル：ヘキサン=1：10 の溶液に滴下することで懸濁させた。その後、まず、この懸濁液の上清を採取し、酢酸エチル：ヘキサン=1：10 の溶媒を用いてシリカゲルカラムにより精製し、濃縮することでクリーム色粉末を得た。また、上記懸濁液の不溶成分を、トルエン：ヘキサン=5：1 の溶媒を用いてシリカゲルカラムにより精製し、濃縮することでクリーム色粉末を得た。以上により得られたクリーム色粉末が目的物であり、合計で 6.5 g、収率 75% であった。NMR のデータを以下に示す。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz、DMSO-d<sub>6</sub>)； $\delta$  = 6.86–6.97 (m、26 H)、7.18–7.36 (m、14 H)、7.35 (d、j = 9.0、2 H)、7.52–7.66 (m、5 H)、7.99 (s、2 H)。また、<sup>1</sup>H NMR のチャートを図 15 に、また図 15 における 6.0～9.0 ppm の

部分を拡大したものを図16に示す。

#### 【0170】

得られたPCzDPA2の熱重量測定・示差熱分析（TG-DTA：Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis）を行った。その結果を図18に示す。図18において、左側の縦軸は熱量（ $\mu V$ ）を表し、右側の縦軸は重量（%；測定開始時の重量を100%として表した重量）を表す。さらに、下側の横軸は、温度（ $^{\circ}C$ ）を表す。なお、測定には示差熱・熱重量同時測定装置（セイコー電子工業株式会社製、TG/DTA SCC/5200型）を用い、窒素雰囲気下、 $10^{\circ}C/min$ の昇温速度で熱物性を評価した。その結果、重量と温度の関係（熱重量測定）から、常圧下で、測定開始時における重量に対し95%以下の重量になる温度は、 $460^{\circ}C$ であった。また、融点測定器（アズワン社製、ATM-01）によって測定したところ、融点は $173\sim 181^{\circ}C$ であった。

#### 【実施例3】

##### 【0171】

本実施例では、一般式（1）で示されるカルバゾール誘導体と、前記カルバゾール誘導体と電子の授受を行うことができる無機化合物とを含む層の具体例を例示する。前記カルバゾール誘導体としては、実施例2で合成した構造式（56）で表される3,6-ビス[N-（4-ジフェニルアミノフェニル）-N-フェニルアミノ]-9-フェニルカルバゾール（略称：PCzDPA2）を用い、前記無機化合物としてはモリブデン酸化物を用いた。

##### 【0172】

まず、ガラス基板を真空蒸着装置内の基板ホルダーに固定する。そして、PCzDPA2とモリブデン酸化物（VI）とをそれぞれ別の抵抗加熱式の蒸発源に入れ、真空に引いた状態で、共蒸着法によりPCzDPA2とモリブデン酸化物とを含む層を形成した。この時、PCzDPA2は $0.4nm/s$ の成膜レートで蒸発させ、モリブデン酸化物はPCzDPA2に対して $1/4$ の量（質量比）を蒸発させた。したがって、モル比では、PCzDPA2：モリブデン酸化物=1：1.5となっている。なお、膜厚は $50nm$ とした。

##### 【0173】

このようにして成膜したPCzDPA2-モリブデン酸化物混合膜の吸収スペクトルを測定した結果を、図11中のCに示す。比較のため、PCzDPA2のみの膜の吸収スペクトル（図中A）およびモリブデン酸化物のみの膜の吸収スペクトル（図中B）も合わせて図示した。

##### 【0174】

図11からわかる通り、Cの混合膜は、PCzDPA2あるいはモリブデン酸化物それぞれの単独の膜では見られなかった新たな吸収が見られた（図中、破線で囲った部分）。これは、PCzDPA2とモリブデン酸化物が電子の授受を行っているためであり、モリブデン酸化物がPCzDPA2から電子を受け取り、PCzDPA2にホールが発生しているものと考えられる。

##### 【0175】

したがって、本実施例で成膜したPCzDPA2：モリブデン酸化物混合膜は、キャリアが内在的に発生しており、発光素子の駆動電圧を低減することができる。

#### 【実施例4】

##### 【0176】

本実施例では、本発明の発光素子の一例について、図12を用いて説明する。

##### 【0177】

本実施例では、構造式（56）で示されるPCzDPA2と、PCzDPA2に対して電子受容性を示す無機化合物であるモリブデン酸化物とを含む発光素子について説明する。

##### 【0178】

まず、陽極として機能する第1の電極401として、珪素を含有したインジウム錫酸化物膜をスパッタリング法により形成する。

#### 【0179】

次に、第1の電極401上に、構造式(56)で示されるPCzDPA2と、PCzDPA2に対し電子受容性を示すモリブデン酸化物とを、モル比で1:1となるように共蒸着法により成膜し、第1の層411を形成する。ここで、膜厚は120nmとなるようにする。なお、共蒸着法とは、複数の蒸発源から同時に蒸着を行う蒸着法である。

#### 【0180】

次に、第1の層上に、NPBを、真空蒸着法によって成膜し、NPBからなるホール輸送層を10nmの膜厚で形成する。次に、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(略称:Alq<sub>3</sub>)とクマリン6とを、共蒸着法によって成膜し、Alq<sub>3</sub>とクマリン6とを含む発光層を40nmの膜厚で形成する。本実施例では、Alq<sub>3</sub>とクマリン6との重量比は1対0.005となるように調節する。これによって、クマリン6はAlq<sub>3</sub>の中に分散された状態となる。次に発光層上に、Alq<sub>3</sub>を、真空蒸着法によって成膜し、Alq<sub>3</sub>からなる電子輸送層を40nmの膜厚で形成する。次に電子輸送層上に、LiFを、真空蒸着法によって成膜し、LiFからなる電子注入層を1nmの膜厚で形成する。次に電子注入層上に、アルミニウムを、真空蒸着法によって成膜し、第2の電極を200nmの膜厚で形成する。

#### 【0181】

以上により、PCzDPA2と、PCzDPA2に対して電子受容性を示す無機化合物であるモリブデン酸化物とを含む層を有する発光素子を形成することができる。本実施例の発光素子は、PCzDPA2と、PCzDPA2に対して電子受容性を示す無機化合物であるモリブデン酸化物とを含む層を有することにより、キャリアが内在的に発生しているため、優れたキャリア注入性、キャリア輸送性を示す。よって、本実施例の発光素子は、駆動電圧を低減することができる。

#### 【0182】

また、キャリアが内在的に発生していることにより、導電性が高く、そのため、第1の層411を厚膜化した場合に、駆動電圧の上昇を抑制することができる。よって、駆動電圧を上昇させることなく、短絡の防止、光学設計による色純度の向上を実現することができる。

#### 【0183】

また、本実施例の発光素子は、発光物質を含む層403に有機化合物だけでなく無機化合物も含んでいるため、耐熱性、耐久性に優れている。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0184】

【図1】本発明の発光素子を説明する図。

【図2】本発明の発光素子を説明する図。

【図3】本発明の発光素子を説明する図。

【図4】本発明の発光素子を説明する図。

【図5】本発明の発光素子を説明する図。

【図6】本発明の発光素子を説明する図。

【図7】本発明の発光素子を説明する図。

【図8】本発明の発光装置を説明する図。

【図9】本発明の発光装置を用いた電気機器を説明する図。

【図10】本発明の発光装置を説明する図。

【図11】3,6-ビス[N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-フェニルアミノ]-9-フェニルカルバゾールとモリブデン酸化物との混合膜の吸収スペクトルを示す図。

【図12】本発明の発光素子の一例を示す図。

【図13】本発明のカルバゾール誘導体である3-[N-(4-ジフェニルアミノフ



フェニル)－N－フェニルアミノ】－9－フェニルカルバゾールの<sup>1</sup>H－NMRチャートを示す図。

【図14】本発明のカルバゾール誘導体である3－【N－(4－ジフェニルアミノフェニル)－N－フェニルアミノ】－9－フェニルカルバゾールの<sup>1</sup>H－NMRチャートを示す図。

【図15】本発明のカルバゾール誘導体である3，6－ビス【N－(4－ジフェニルアミノフェニル)－N－フェニルアミノ】－9－フェニルカルバゾールの<sup>1</sup>H－NMRチャートを示す図。

【図16】本発明のカルバゾール誘導体である3，6－ビス【N－(4－ジフェニルアミノフェニル)－N－フェニルアミノ】－9－フェニルカルバゾールの<sup>1</sup>H－NMRチャートを示す図。

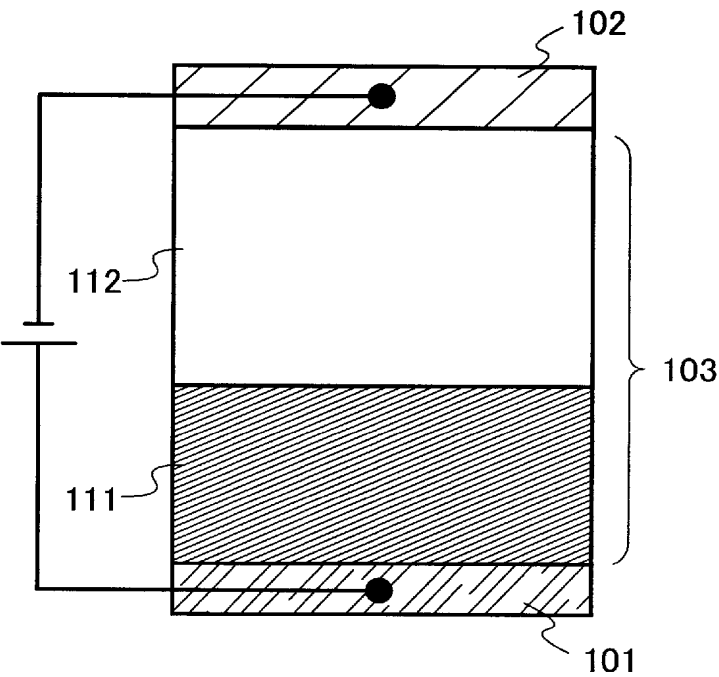
【図17】本発明のカルバゾール誘導体である3－【N－(4－ジフェニルアミノフェニル)－N－フェニルアミノ】－9－フェニルカルバゾールの熱重量測定結果を示す図。

【図18】本発明のカルバゾール誘導体である3，6－ビス【N－(4－ジフェニルアミノフェニル)－N－フェニルアミノ】－9－フェニルカルバゾールの熱重量測定結果を示す図。

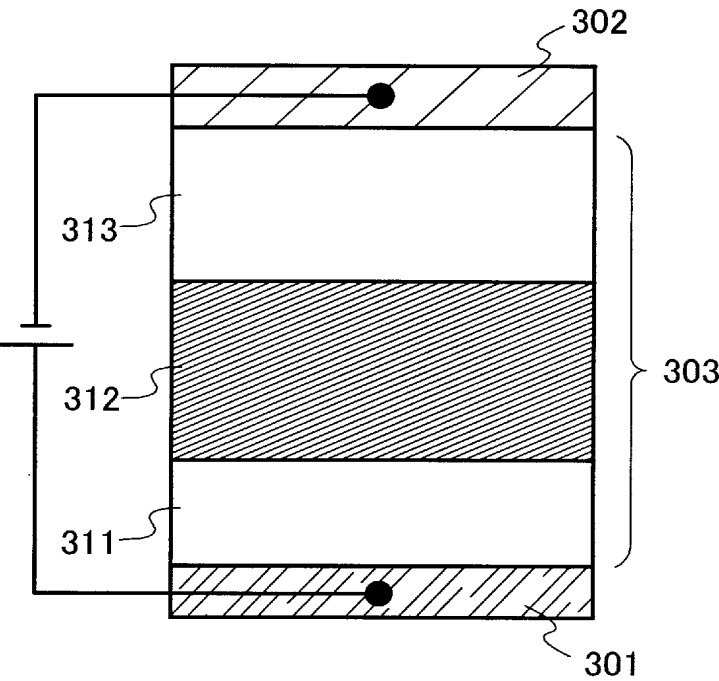
#### 【符号の説明】

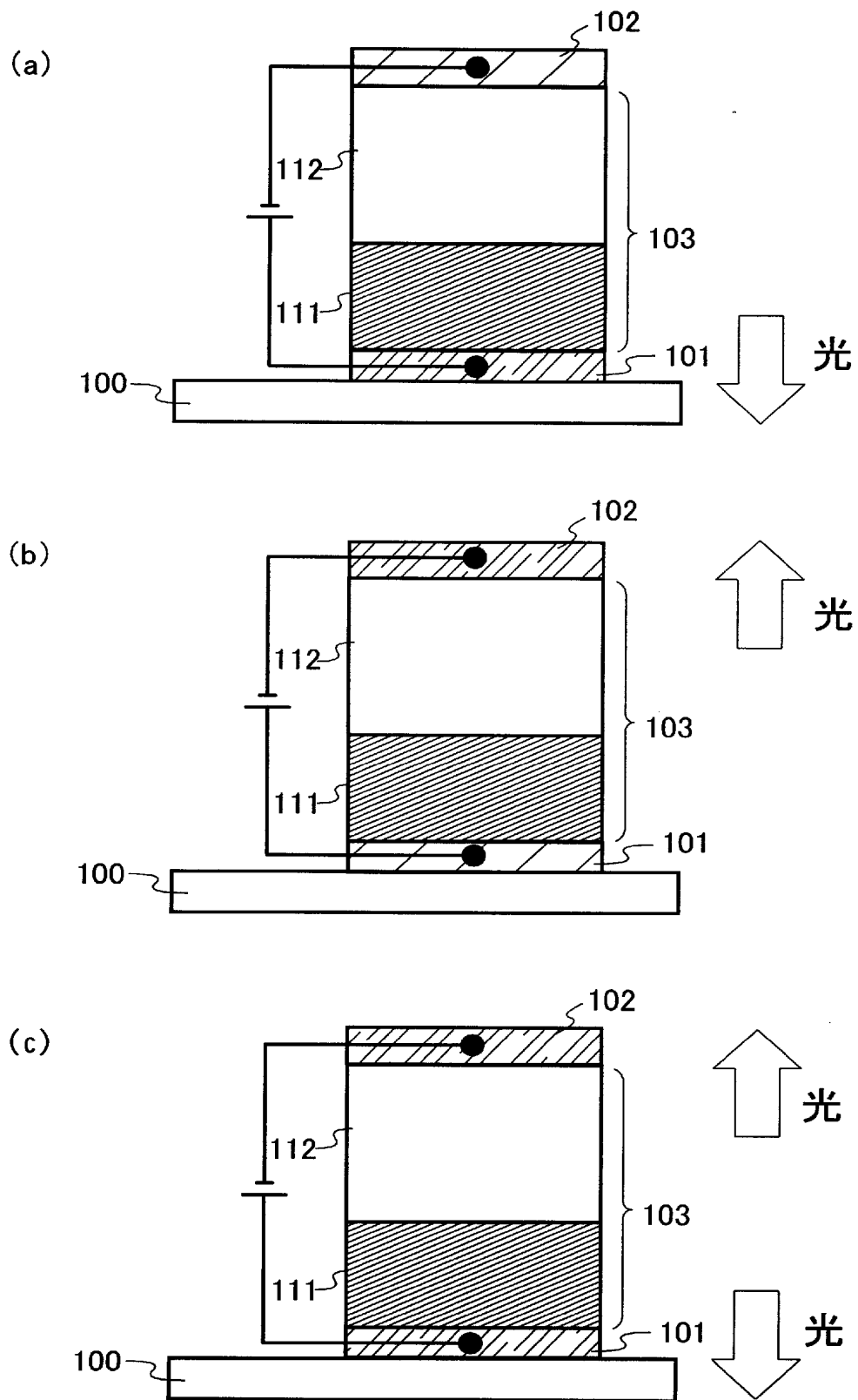
##### 【0185】

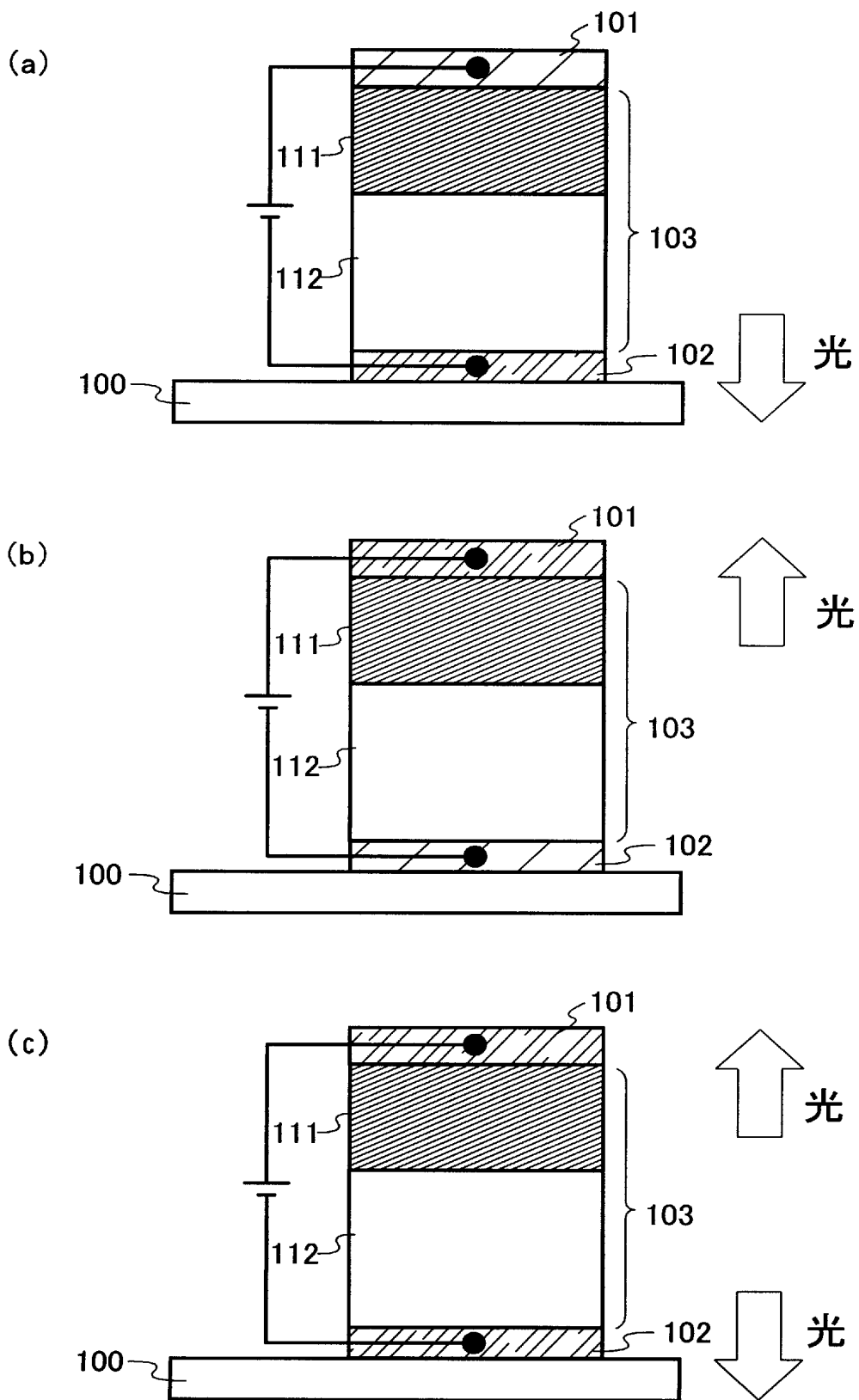
- |     |          |
|-----|----------|
| 101 | 第1の電極    |
| 102 | 第2の電極    |
| 103 | 発光物質を含む層 |
| 111 | 第1の層     |
| 112 | 第2の層     |



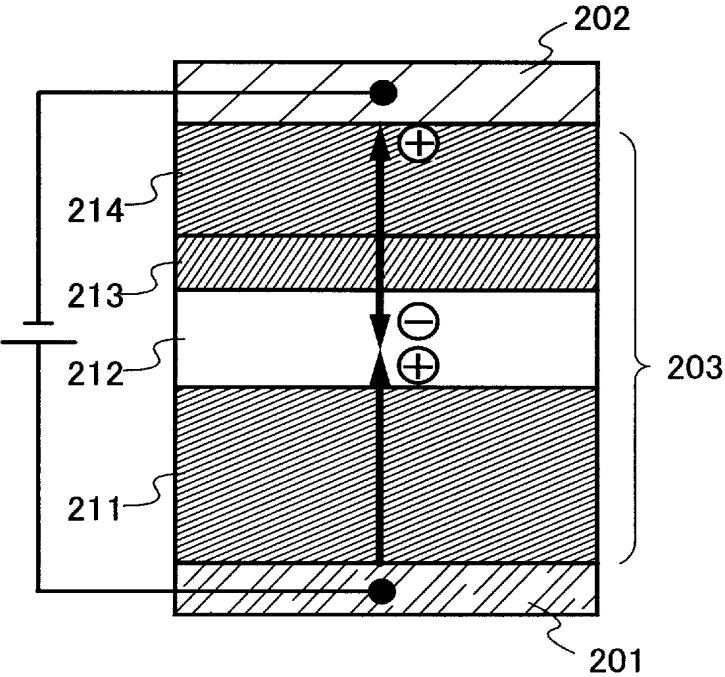
【図 2】

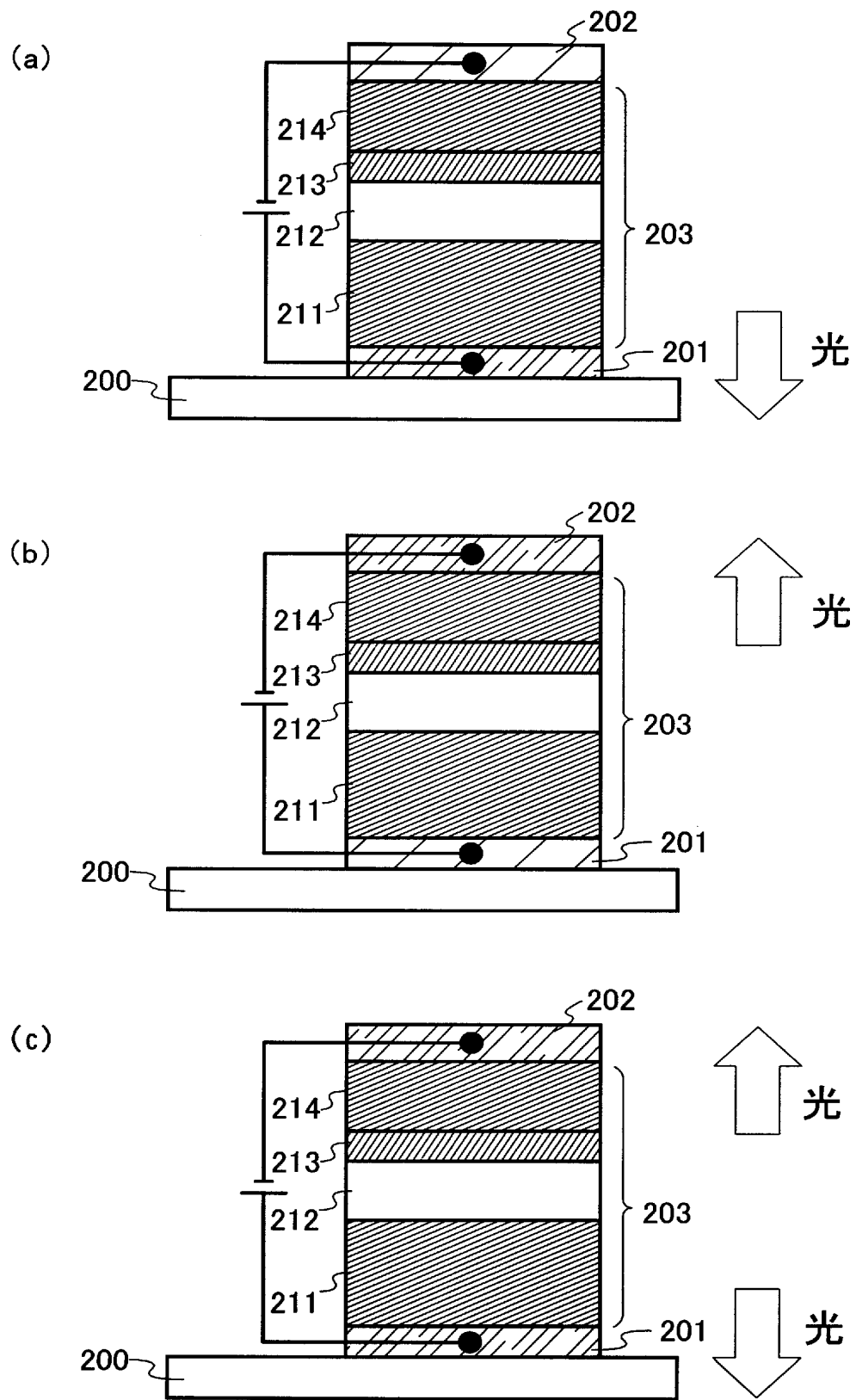


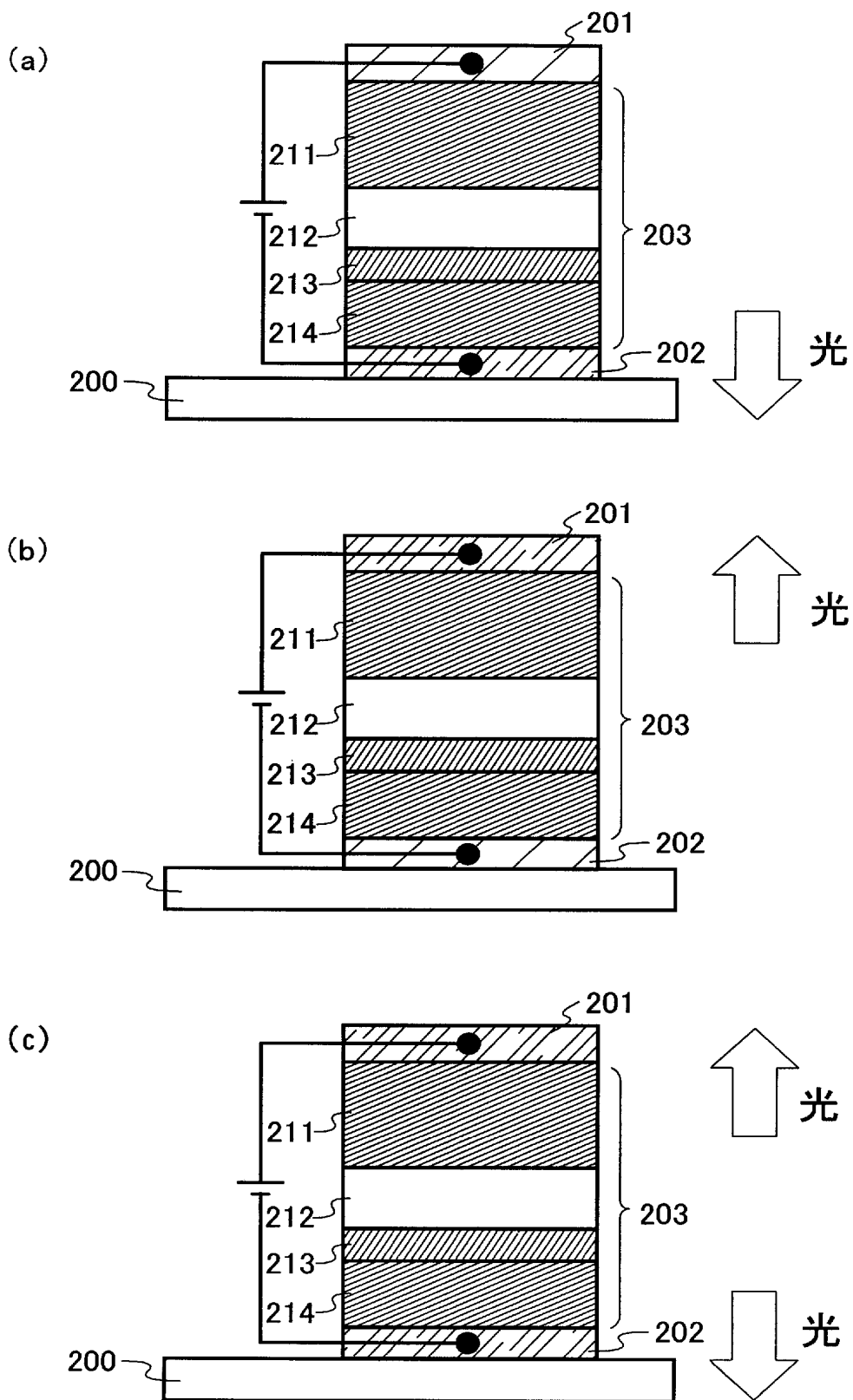


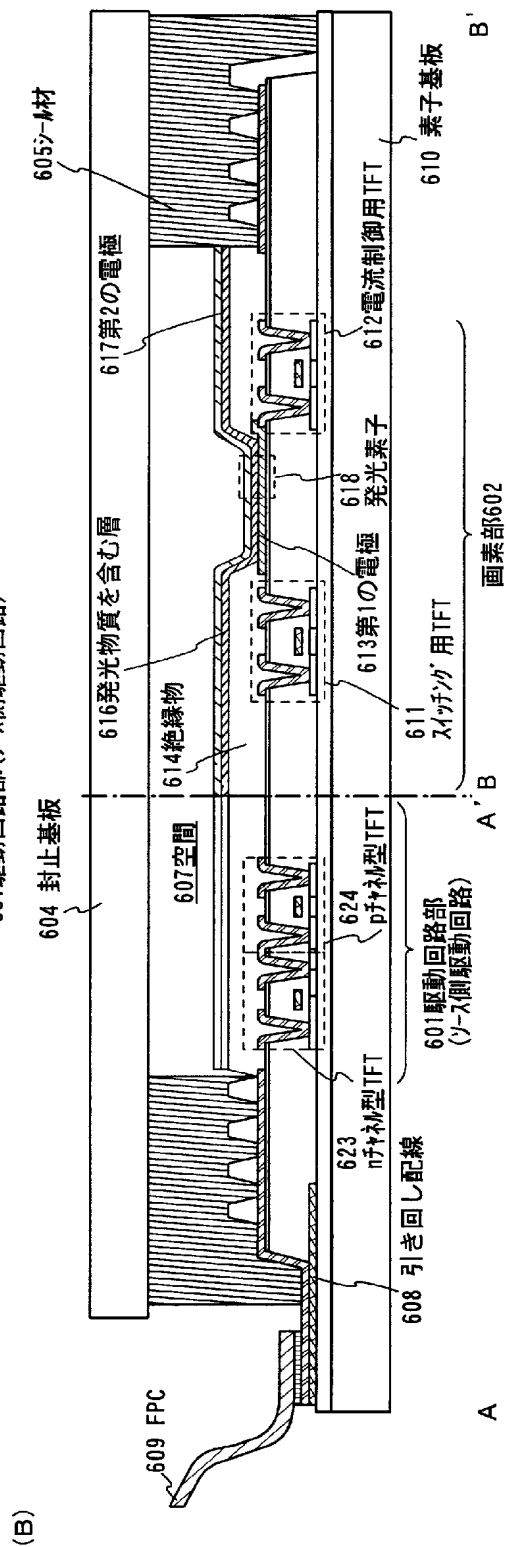
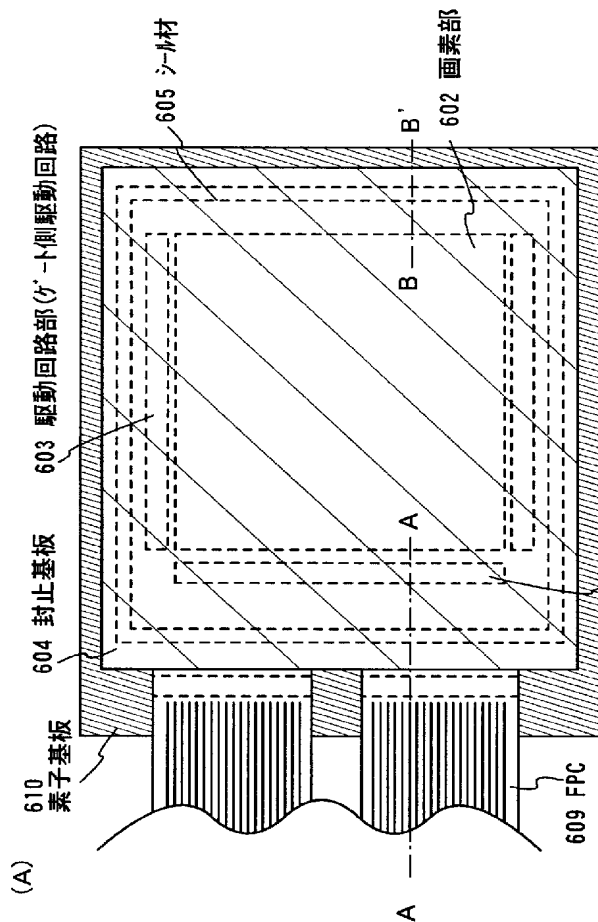


【図 5】

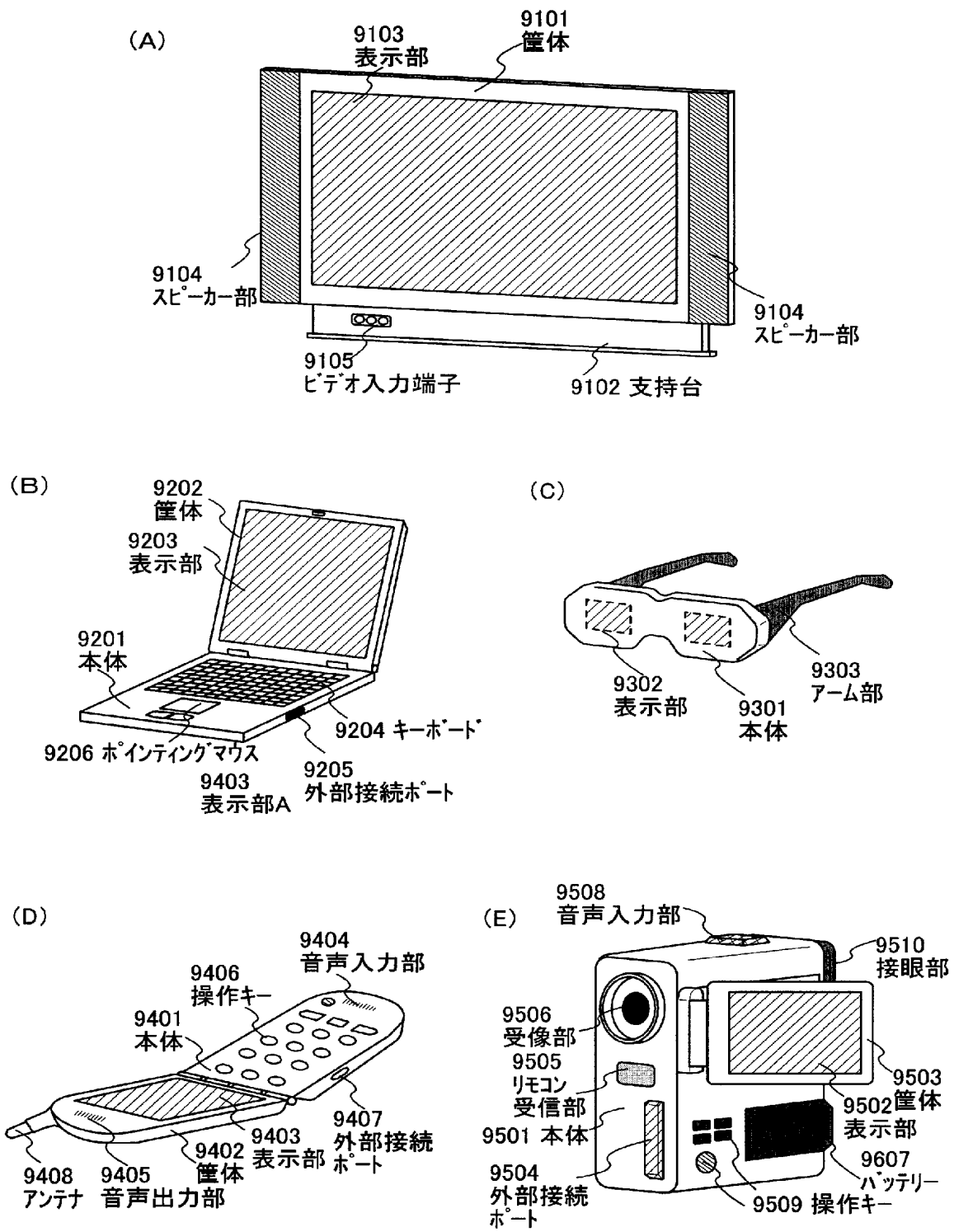


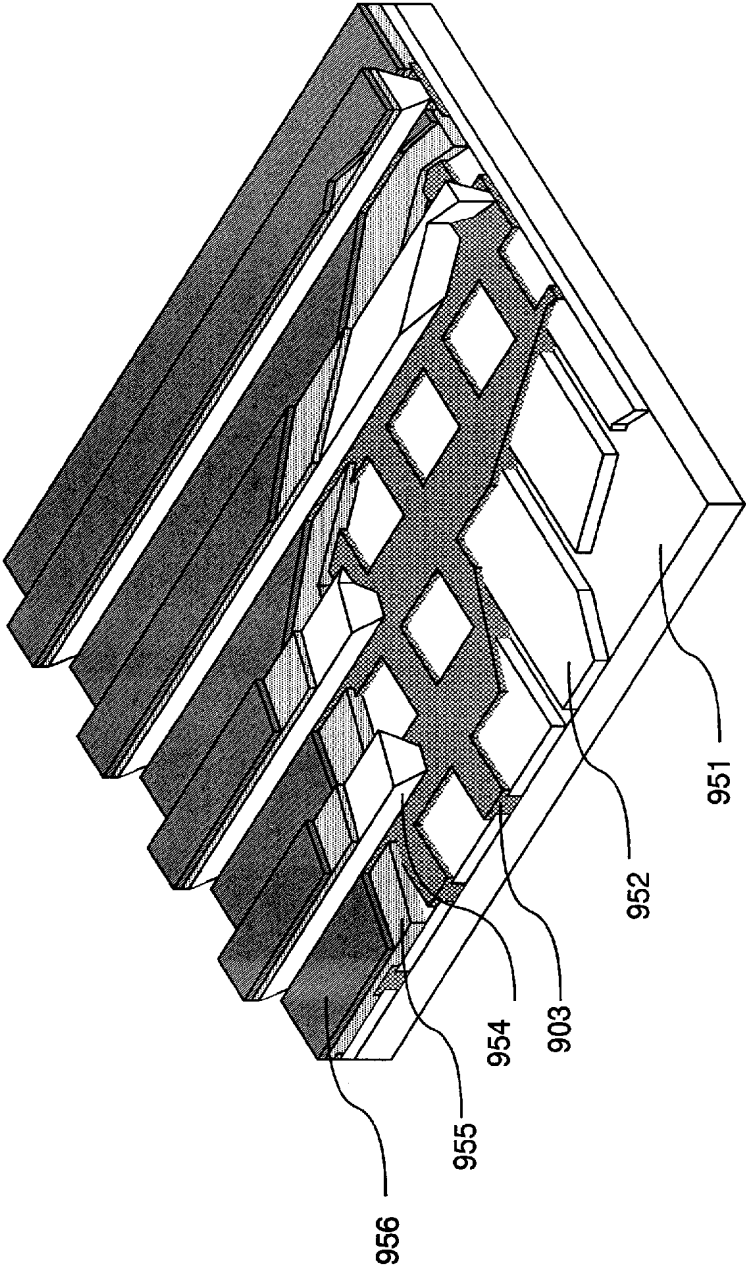




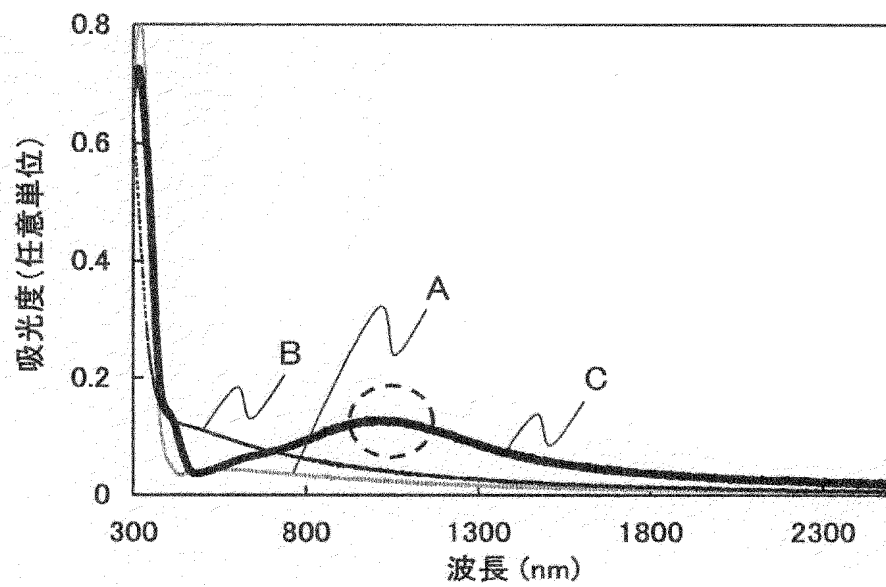




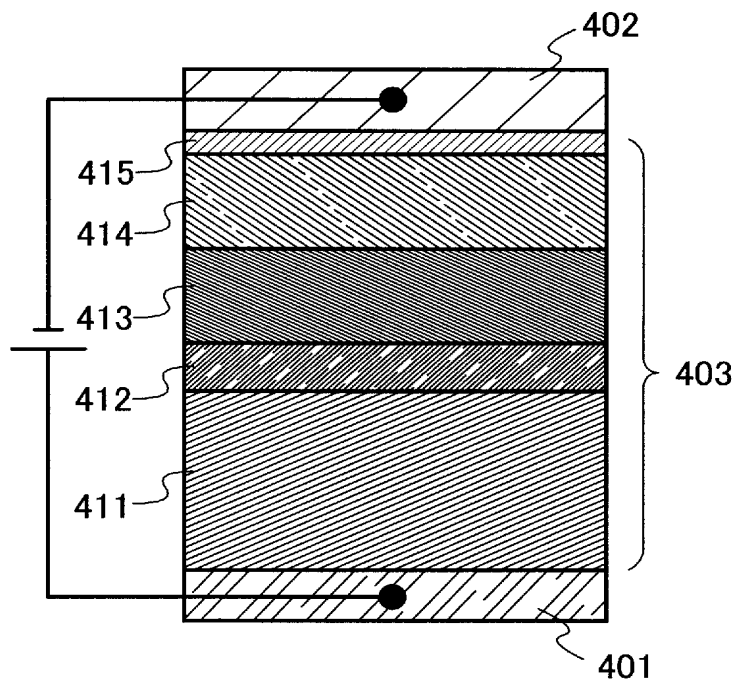


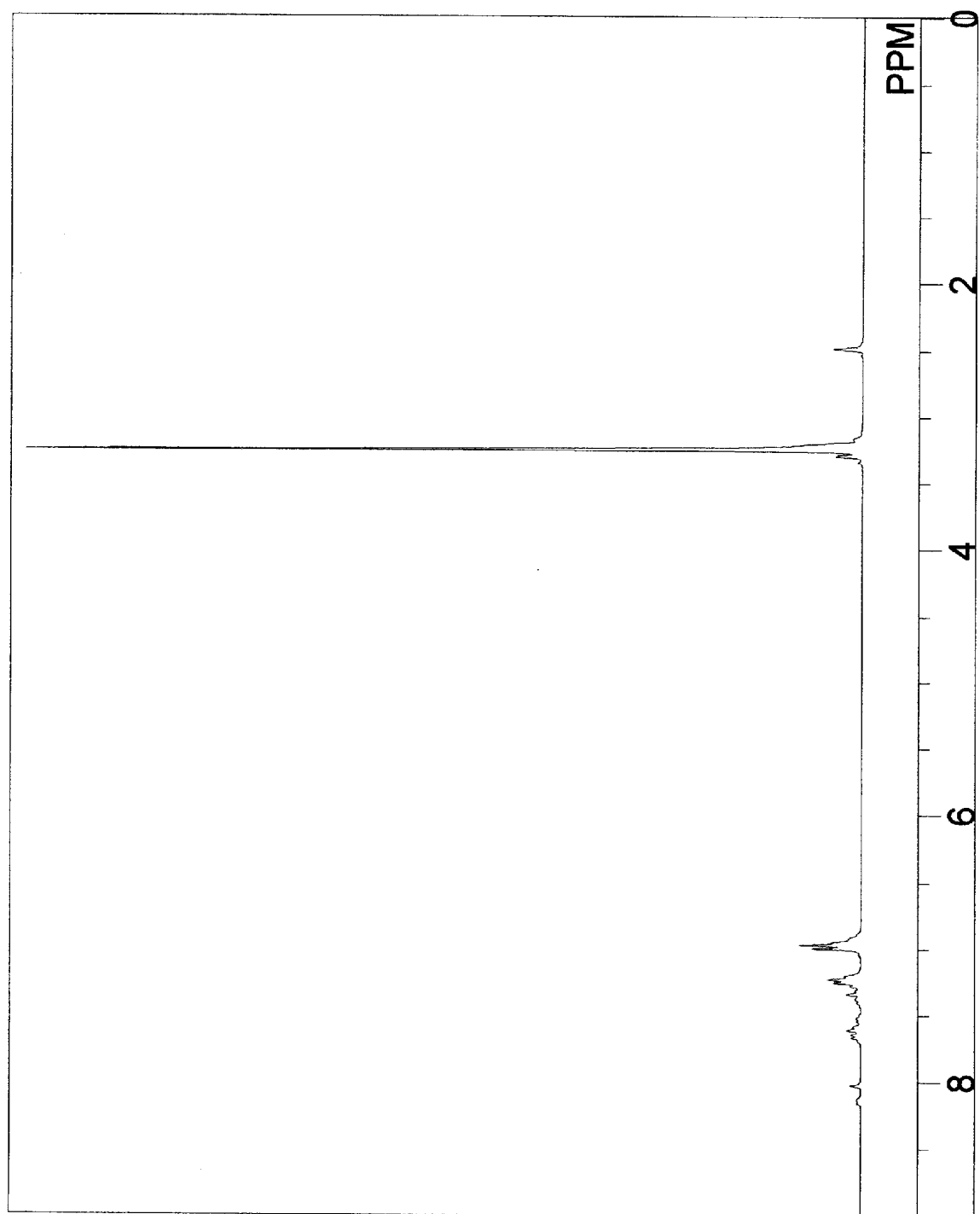


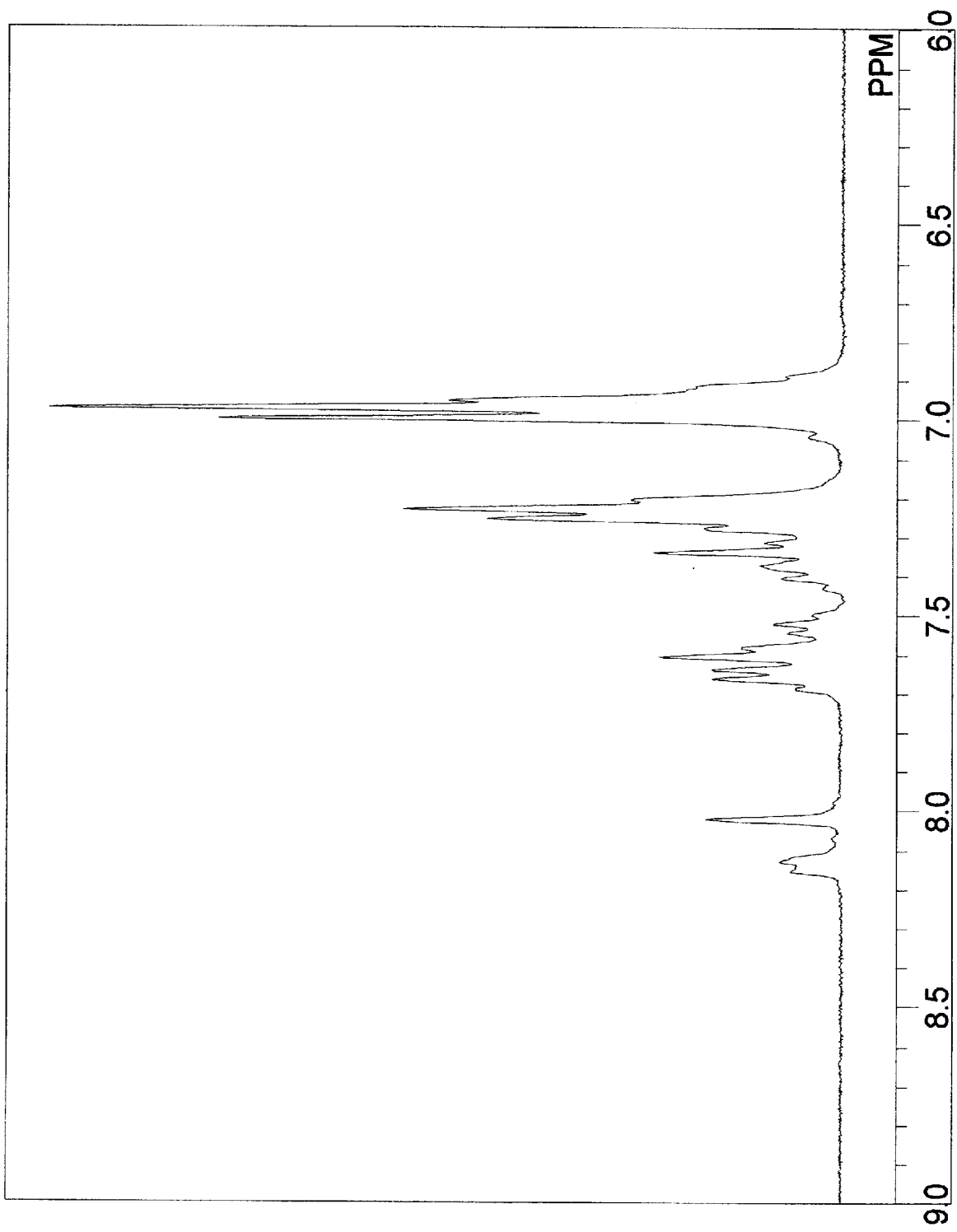
【図 1 1】

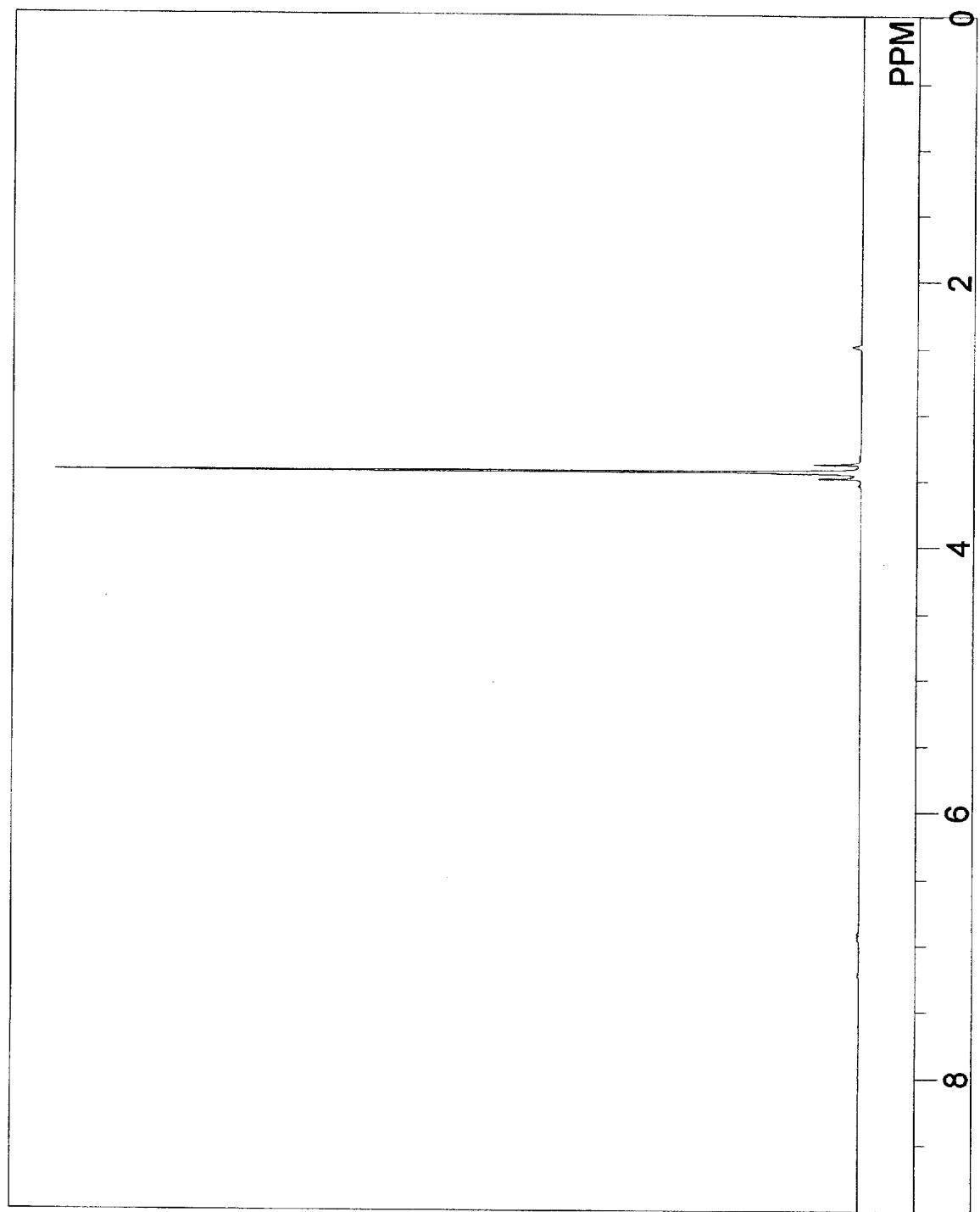


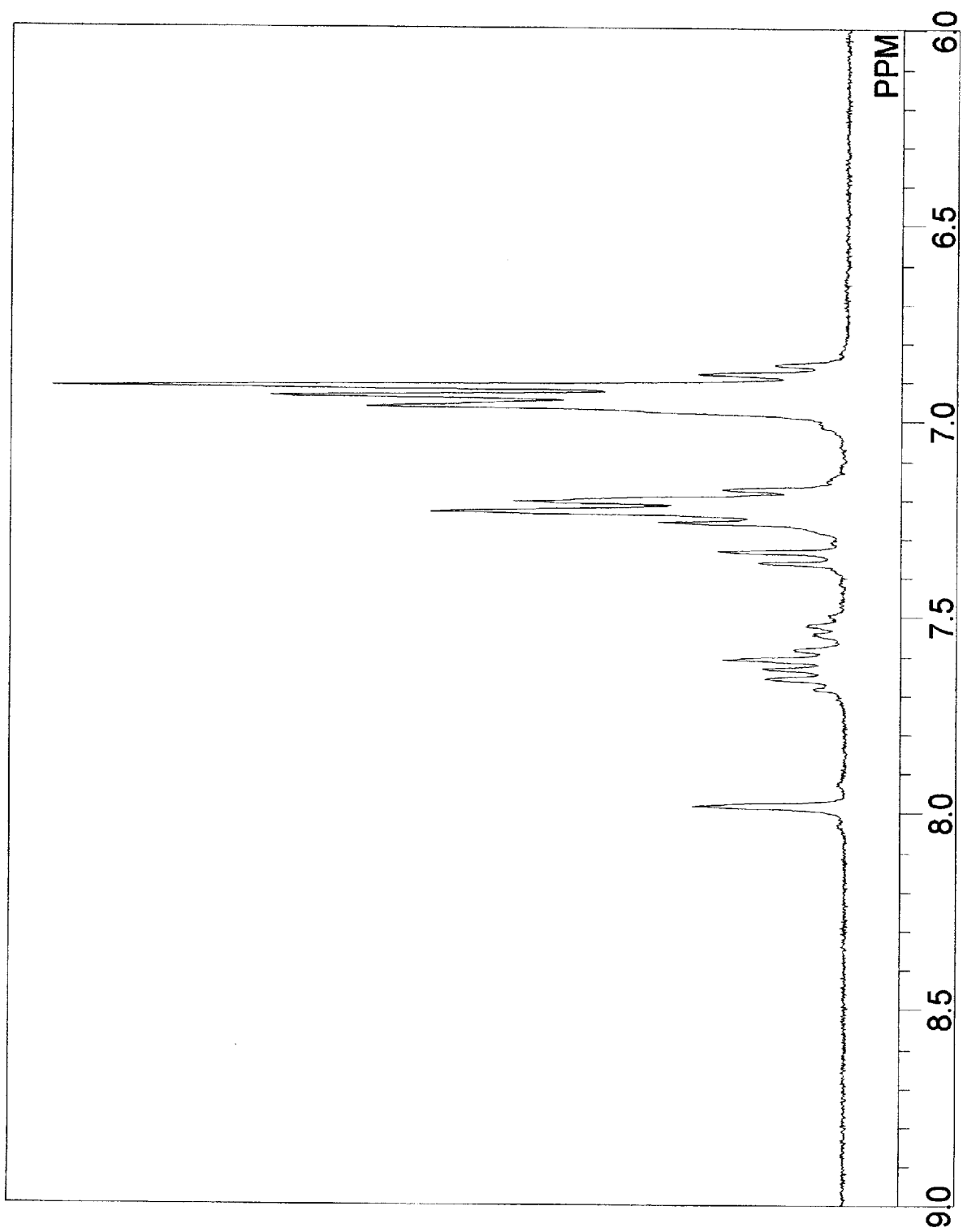
【図 1 2】

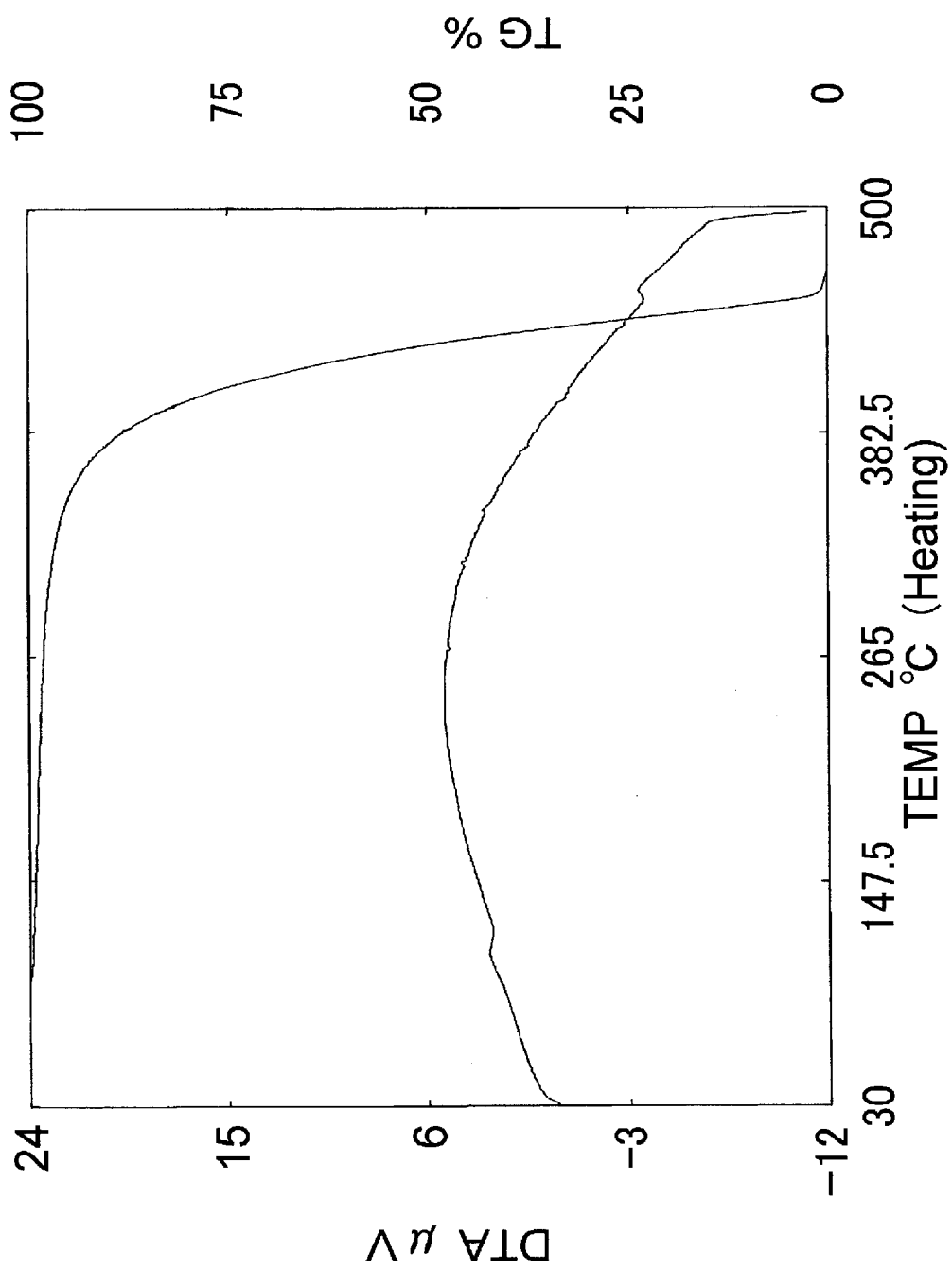




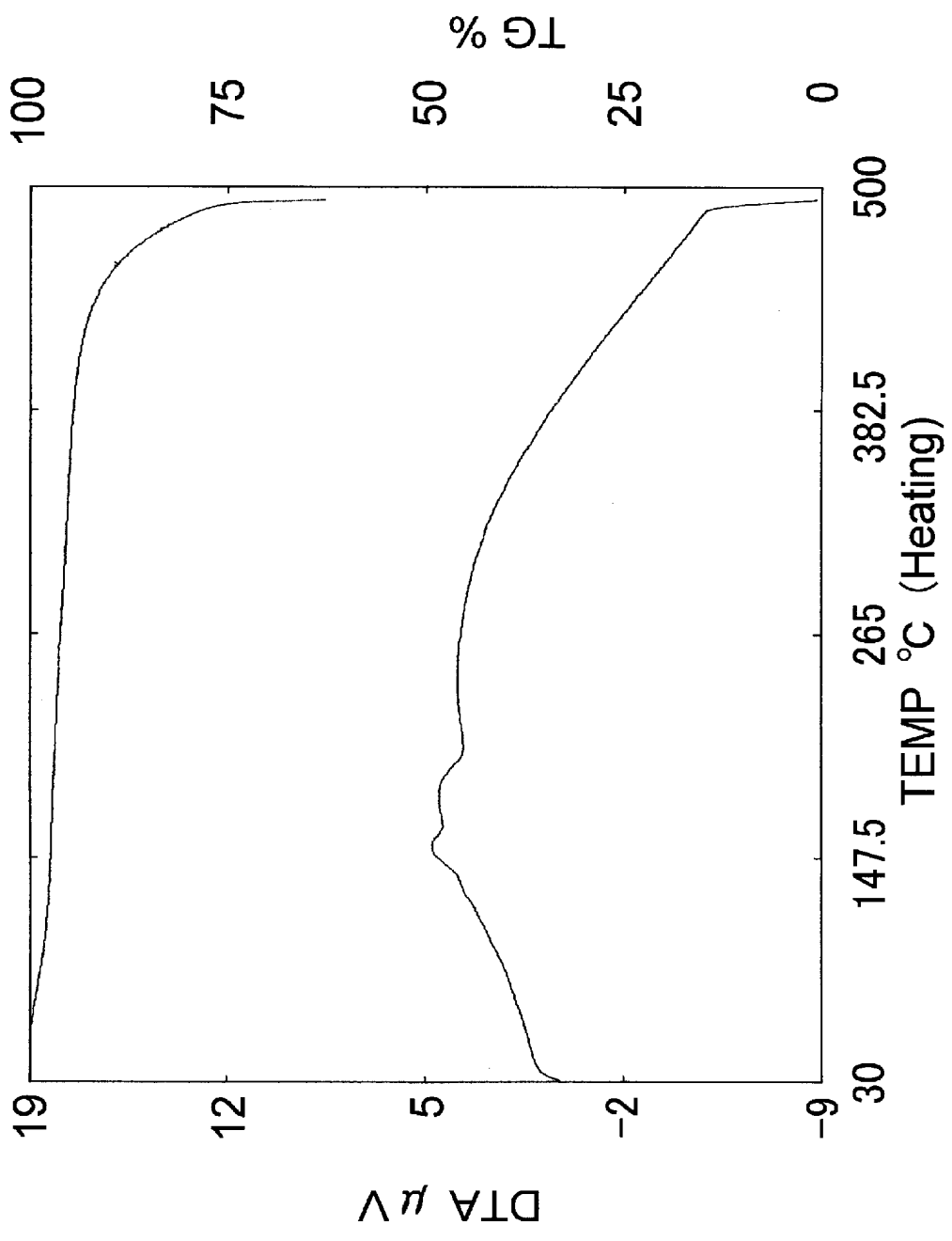












【書類名】 要約書

【要約】

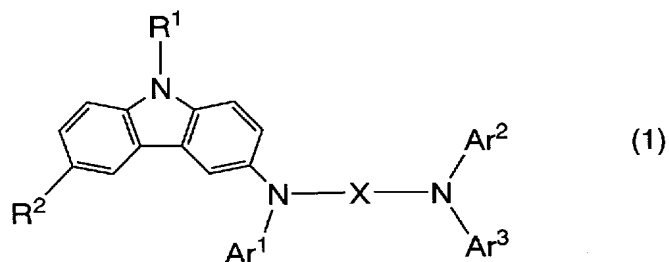
【課題】

本発明は、有機化合物と無機化合物とを含み、駆動電圧の低い発光素子を提供することを目的とする。

【解決手段】

本発明の発光素子は、一対の電極間に、発光物質を含む層を有し、発光物質を含む層は、一般式（１）で示されるカルバゾール誘導体と、一般式（１）で示されるカルバゾール誘導体と電子の授受を行うことができる無機化合物とを含む層を有することを特徴とする。このような構成とすることにより、カルバゾール誘導体と無機化合物との間で電子の授受が行われ、キャリアが内在的に発生し、発光素子の駆動電圧を低減することができる。

【化１】



## 出願人履歴

0 0 0 1 5 3 8 7 8

19900817

新規登録

神奈川県厚木市長谷3 9 8 番地

株式会社半導体エネルギー研究所